

Modellierung der Crossover-Prozesse und
Entwicklung von Kapazitätsausgleichsstrategien zur
Betrieboptimierung von Vanadium-Redox-Flow-Batterien

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Katharina Schafner

aus Uralsk

genehmigt von der Fakultät für Mathematik/Informatik und Maschinenbau
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

29.11.2019

Dekan
Prof. Dr.-Ing. Volker Wesling

Vorsitzender der Promotionskommission
Prof. Dr. rer. nat. Alfred Weber

Betreuer
Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

Gutachter
apl. Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kunz

D104

Kurzfassung

Die Vanadium-Redox-Flow-Batterie ist ein vielversprechendes Energiespeichersystem, das eine wichtige Komponente im Rahmen der Energiewende sein kann. Im Zuge dieser nimmt die Stromproduktion aus Wind- und Solarenergie zu. Die Verfügbarkeit dieser sogenannten erneuerbaren Energien ist wetterabhängig. Hierdurch ist eine stabile und an den Stromverbrauch orientierte Versorgung, ohne eine Veränderung in der derzeitigen Stromnetzstruktur, nicht realisierbar. Die Stromerzeugung ist außerdem von der Netzkapazität abhängig. Diese kann durch einen Netzausbau vergrößert werden, um die Schwankungen abpuffern zu können, was jedoch mit hohen Kosten und einem großen Aufwand verbunden ist. Um die Aufnahmefähigkeit der Netze für erneuerbare Energien zu erhöhen, ist außerdem der Einsatz von Energiespeichern möglich. Diese sollen eine große Speicherkapazität, eine kurze Ansprechzeit und geringe Verluste in der Speicherung und Abgabe aufweisen.

Durch ihren Aufbau weist die Vanadium-Redox-Flow-Batterie Vorteile als stationärer Speicher gegenüber anderen Speichertechnologien auf. So sind die Speicherkapazität und Leistung unabhängig voneinander skalierbar und es findet lediglich eine geringe Selbstentladung im Standby-Betrieb statt. Im Betrieb der Batterie kommt es jedoch durch eine Kreuzkontamination von Vanadium-Ionen durch die Membran zu Verlusten. Dieser als *Crossover* bezeichnete Prozess führt zur Selbstentladung der jeweils anderen Halbzelle und zur kontinuierlichen Abnahme der Batteriekapazität, was einen sinnvollen Einsatz als Energiespeicher einschränkt. Um diese Kapazitätsabnahme zu verringern, ist sowohl die Entwicklung besserer Separatoren (geringerer Widerstand, höhere Selektivität) als auch die Untersuchung der Crossover-Prozesse, was dem Fokus dieser Arbeit entspricht, erforderlich. Für die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Studien werden die Parameter elektrischer Widerstand und Vanadium-Diffusionskoeffizienten experimentell bestimmt und zur Entwicklung eines mathematischen Modells zur Beschreibung der Crossover-Prozesse verwendet. Um der durch den Crossover resultierenden Abnahme der Kapazität entgegenzuwirken, werden in dieser Arbeit weiterhin

experimentell und mathematisch verschiedene Kapazitätsausgleichsstrategien entwickelt und analysiert.

Der elektrische Widerstand unterschiedlicher Separatoren wird im Zuge dieser Arbeit unter Variation von Stromdichte und Ladungszustand untersucht. Die Messungen erfolgen in situ mit selbst hergestellten Festphasenpotentialmesssonden, mit denen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie der elektrische Widerstand ermittelt wird. Die Vanadium-Diffusionskoeffizienten werden unter betriebsnahen, aber stromlosen Bedingungen für NafionTM-Membranen unterschiedlicher Dicke bestimmt. Mithilfe der ermittelten Werte des elektrischen Widerstands und der Vanadium-Diffusionskoeffizienten wird ein mathematisches Modell für die NafionTM-Membran N117 entwickelt, das die Transportvorgänge durch die Membran beschreibt. Als Transportmechanismen wirken Diffusion, Migration und Konvektion. Messungen am eigenen Prüfstand dienen hierbei der Modellvalidierung. In das validierte Modell wird anschließend ein Elektrolyt-Überlauf von dem einen in den anderen Tank implementiert, um eine Methode zum Kapazitätsausgleich zu entwickeln. Eine weitere Kapazitätsausgleichsmethode wird experimentell mit dem porösen Separator FF40 von Amer-Sil untersucht. Hierbei wird durch Änderungen von Betriebsparametern der Differenzdruck am Separator verändert, sodass der Crossover beeinflusst wird.

Es hat sich gezeigt, dass mit beiden Methoden die Kapazitätsabnahme der Batterie verringert und dadurch ein effizienterer Betrieb ermöglicht werden kann. Es wird außerdem deutlich, dass sich je nach Separator das Crossover-Verhalten unterscheidet und aus diesem Grund unterschiedliche Methoden zum Kapazitätsausgleich zielführend sein können.

Danksagung

Ich möchte mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und mich in dieser Zeit unterstützt haben, herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Thomas Turek, der mich fachlich und persönlich stets unterstützt und motiviert hat. Vielen Dank für die tolle Zeit am Institut, die zahlreichen Gespräche und die Möglichkeit an nationalen und internationalen Konferenzen teilzunehmen. Außerdem möchte ich mich dafür bedanken, dass ich die Möglichkeit erhalten habe, mich während der Promotionszeit bei den kjVI zu engagieren.

Bei Ulli Kunz, der meine Doktorarbeit als zweiter Gutachter betreut hat, möchte ich mich für die Betreuung mit den Tipps und Hilfestellungen sowie das Teilhaben an seinem experimentellen und theoretischen Wissen auf dem Fachgebiet der Elektrochemie bedanken, das er stets gern mit mir und anderen Institutsmitgliedern teilte.

Weiterhin möchte ich mich bei thyssenkrupp Industrial Solutions AG für die Finanzierung des Projekts und für die tolle Zusammenarbeit zusammen mit thyssenkrupp Uhde Chlorine Engineers GmbH bedanken. Vielen Dank auch, dass ich am thyssenkrupp Doktorandenprogramm YOUR INNOVATION teilnehmen durfte, das viele interessante Veranstaltungen geboten hat.

Für die Einarbeitung in das Projekt und Labor, für die Ideen zur Entwicklung meines Promotionsthemas sowie für die anschließende Unterstützung als Projektpartner mit zahlreichen fachlichen Anregungen, die maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich herzlich bei Maik Becker bedanken.

Für die Unterstützung zur Modellierung mit gPROMS möchte ich Jens Friedland und Bjarne Kreitz danken. Für die anschließende Modellierung mit MATLAB gilt mein Dank Torben Lemmermann und mein besonderer Dank richtet sich an Vincent Laue.

Marina Bockelmann, die ich durch unsere gemeinsame Volleyball-Leidenschaft schon sehr früh im Studium kennenlernen durfte, und die später zu meiner

Kollegin werden sollte, gilt ein besonders großer Dank für die vielen fachlichen Diskussionen, die zahlreichen Aktivitäten außerhalb des Instituts im Harz oder bei Dir im Wohnzimmer mit vielen politischen und weltkritischen Gesprächsthemen und Deinem stets offenen Ohr und Deiner ehrlichen Meinung zu einfach jeder Situation.

Ein weiterer besonderer Dank gilt meiner damaligen Büro-Kollegin Isabelle Kroner, die mich mit all den Höhen und Tiefen meiner Promotion begleitet und ertragen hat. Vielen Dank für die konstruktiven Gespräche zu jeder Tages- und Nachtzeit sowie dem Korrekturlesen von Papern, Postern, Präsentationen und der Dissertation. Außerdem einen großen Dank für den Spaß im Labor, im Büro und auch privat außerhalb der Arbeitszeit.

Ich möchte mich außerdem bei Oliver Zielinski bedanken, der mich in meiner gesamten Zeit am Institut als studentische Hilfskraft mit vollem Einsatz und viel Kreativität unterstützt hat.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Kollegen im Forschungszentrum Energiespeichertechnologien in Goslar sowie bei allen Kollegen am Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik in Clausthal-Zellerfeld für die schöne Zeit und die tolle Arbeitsatmosphäre bedanken. Besonderer Dank gilt hierbei Petra Ritter, Heike Stucki-Bammel und Fee Strahler, die mich bei vielen organisatorischen Aufgaben unterstützt haben. Ebenso möchte ich mich bei Roland Schmidt bedanken, der die filigranen Kanäle in meine Messzellen eingebracht und mir so die Messungen ermöglicht hat. Für die Unterstützung an den Instituten möchte ich mich außerdem bedanken bei Andreas Bierwirth, Cornelia Ambrosi und Corinna Leder sowie für die fachlichen Diskussionen und Hilfestellungen bei Christine Minke, David Franzen, Philipp Haug, Jan Martin, Matthias Koj, Laurens Reining und Eva Prumbohm.

Mein Dank gilt schließlich meiner Familie für die Unterstützung und Motivierung während meines gesamten Ausbildungswegs.

Inhaltsverzeichnis

1 Motivation	1
2 Theorie	9
2.1 Elektrochemische Grundlagen	11
2.2 Grundlagen der Transportvorgänge durch Separatoren	17
2.3 Elektrochemische Messmethoden	23
3 Stand des Wissens	29
3.1 Geschichte der Redox-Flow-Batterien	29
3.2 Aufbau und Funktionsweise der Vanadium-Redox-Flow-Batterie .	31
3.3 Eigenschaften und Funktionsweise von Separatoren	34
3.3.1 Experimentelle Bestimmung des Membranwiderstands . . .	36
3.3.2 Experimentelle Bestimmung des Crossovers	38
3.3.3 Modellierung von Crossover-Prozessen	40
3.4 Kapazitätsausgleichsstrategien	42
4 Zielsetzung	49
5 Experimentelle Bestimmung grundlegender Parameter für Separatoren	51
5.1 Elektrischer Widerstand	51
5.2 Vanadium-Diffusionskoeffizienten	72
6 Modellierung der Crossover-Prozesse	81
7 Kationenaustauschermembran	89
7.1 Aufbau und Funktionen des Prüfstands	89
7.2 Modellvalidierung	95
7.3 Kapazitätsausgleich durch Elektrolyt-Überlauf	105
8 Poröser Separator	119

8.1 Experimentelle Demonstration	122
8.2 Kapazitätsausgleich durch Differenzdruck	124
9 Bewertung der untersuchten Kapazitätsausgleichsmethoden	135
10 Zusammenfassung und Ausblick	139
A Stromerzeugungs- und Stromverbrauchskurven	145
B Technische Zeichnung der Messzelle für die ASR-Bestimmung	147
C Versuchsergebnisse und -auswertung zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten	149
C.1 Probenahmeprotokolle	149
C.2 Gemessene und berechnete Konzentrationsverläufe	168
D Drucktest N117 im Prüfstand	175
E Prüfstand pst70508	177
F Simulationsergebnisse	179
G Separator Amer-Sil FF40	197
G.1 Technische Daten	197
G.2 Prüfstandsversuche	199
Abkürzungsverzeichnis	I
Symbolverzeichnis	III
Literaturverzeichnis	IX

Abbildungsverzeichnis

1.1	Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland	2
1.2	Schematischer Aufbau einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie	5
2.1	Tagesverlauf von Stromerzeugung und -verbrauch für den 25.01.2019	9
2.2	Tagesverlauf von Stromerzeugung und -verbrauch für den 25.08.2019	10
2.3	Aufbau eines galvanischen Elements am Beispiel des Daniell-Elements	12
2.4	Verlauf der Stromdichte-Überspannungskurven nach BUTLER-VOLMER bei unterschiedlichen Werten für den Durchtrittsfaktor α	15
2.5	Eingliederung galvanischer Elemente und elektrochemischer Prozesse nach Reversibilität, Prozessführung und elektrischer Energieführung	16
2.6	Schematischer Aufbau eines Separators und einer Kationenaustau- schermembran	18
2.7	Konzentrationsprofile an der Separatoroberfläche nach dem Ersten FICKschen Gesetz	20
2.8	Charakteristischer Verlauf einer U - j -Kennlinie	24
2.9	Beispielhafter Verlauf eines Impedanzspektrums dargestellt mit dem Nyquist-Plot	27
2.10	Elektrisches Ersatzschaltbild zur Auswertung der EIS-Spektren	27
3.1	Charakteristischer Spannungsverlauf bei der Stromunterbrechungs- methode zur Ermittlung des OHMSchen Widerstands	37
3.2	Schematische Darstellung der Gradienten am Separator	42
3.3	Schematische Darstellung des Remixing-Vorgangs	45
5.1	Fotos des Versuchsaufbaus und der Zelle von der Membranwider- standsmessung	53
5.2	Schematischer Messaufbau der Membranwiderstandsmessung	55
5.3	Impedanzspektren mit Flüssigphasen- und Festphasenpotentialmess- sonden	58
5.4	Impedanzspektren und Membranwiderstandsverläufe für die Mem- bran N117	60

5.5	ASR Verläufe der Membranen N117, F-1075-PK, VANADion™ und FAP-PE-325	62
5.6	Membranwiderstände für unterschiedliche Stromdichten und Ladungszuständen der Membranen N117, F-1075-PK, FAP-375-PP und des Separators Celgard® 3401.	64
5.7	Membranwiderstandsverlauf der Membran FAP-375-PP vor, während und nach der Messung mit 2 kA m^{-2} für Ladungszustände von 10 %, 50 % und 90 %	66
5.8	Membranwiderstände in Abhängigkeit von der Materialdicke	68
5.9	Schematischer Versuchsaufbau zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten.	73
5.10	Schematische Darstellung der Vanadium-Diffusionsvorgänge	75
5.11	Messergebnisse und berechnete Verläufe der Vanadiumkonzentrationen in PE und NE zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten	78
6.1	Schema der Modell-Bilanzräume	82
7.1	Verfahrensfließbild des FuelCon-Prüfstands	91
7.2	Darstellung eines interdigitalen Strömungsfelds in einer Monopolarplatte	94
7.3	Experimentelle und berechnete Tankfüllstandsverläufe für PT und NT mit der Membran N117 für zehn Zyklen bei Lade-/Entladestromdichten von $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$	96
7.4	Experimentelle und berechnete SoC-Verläufe für PE und NE mit der Membran N117 für zehn Zyklen bei Lade-/Entladestromdichten von $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$	96
7.5	Experimentelle und berechnete Vanadiumgesamtstoffmengen-Verläufe für PE und NE mit der Membran N117 für zehn Zyklen bei Lade-/Entladestromdichten von $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$	97
7.6	Experimentelle und berechnete Tankfüllstandsverläufe für PT und NT mit der Membran N117 für zehn Zyklen bei Lade-/ Entladestromdichten von $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$	98
7.7	Experimentelle und berechnete Tankfüllstandsverläufe für PT und NT mit der Membran N117 für zehn Zyklen bei Lade-/ Entladestromdichten von $\pm 2 \text{ kA m}^{-2}$	99

7.8	Experimentelle und berechnete SoC-Verläufe für PT und NT mit der Membran N117 für zehn Zyklen bei Lade-/ Entladestromdichten von $\pm 2 \text{ kA m}^{-2}$	100
7.9	Experimentelle und berechnete Vanadiumgesamtstoffmengen-Verläufe für PT und NT mit der Membran N117 für zehn Zyklen bei Lade-/ Entladestromdichten von $\pm 2 \text{ kA m}^{-2}$	100
7.10	Experimentelle und berechnete Tankfüllstandsverläufe für PT und NT mit der Membran N117 für 100 Zyklen bei Lade-/ Entladestromdichten von $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$	102
7.11	Experimentelle und berechnete SoC-Verläufe für PT und NT mit der Membran N117 für 100 Zyklen bei Lade-/ Entladestromdichten von $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$	102
7.12	Experimentelle und berechnete Vanadiumgesamtstoffmengen-Verläufe für PT und NT mit der Membran N117 für 100 Zyklen bei Lade-/ Entladestromdichten von $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$	103
7.13	Vanadium-Crossover-Stoffströme beim Laden und Entladen für Migration, Elektroosmose und Diffusion	105
7.14	Berechneter DoD-Verlauf für 100 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2}	106
7.15	Berechnete DoD-Verläufe für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und verschiedenen konstanten Überlaufraten	108
7.16	Berechnete Konzentrationsverläufe im PE für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und verschiedenen konstanten Überlaufraten	109
7.17	Elektrolyt-Überlauf-Volumenströme vom PT in den NT für 200 Zyklen als Kapazitätsausgleichsmethode und der resultierende DoD-Verlauf	110
7.18	Berechnete DoD-Verläufe für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und verschiedenen Überlaufraten	111
7.19	Berechnete CE-Verläufe für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und verschiedenen Überlaufraten	112
7.20	Vanadiumstoffmengen- und -Konzentrationsverläufe in NE und PE mit dynamischem Elektrolyt-Überlauf als Kapazitätsausgleichsmethode	114
7.21	Vanadium-Crossover-Stoffströme mit dynamischem Elektrolyt-Überlauf beim Laden und Entladen für Diffusion, Migration und Elektroosmose im Vergleich der Ströme ohne Überlauf	115
8.1	Foto der offenen Zelle KS12 mit dem Separator Amer-Sil FF40	123

8.2	U-j-Kennlinien des Separators FF40 für unterschiedliche Ladungszustände	124
8.3	U-j-Kennlinien für einen mittleren SoC für die Materialien FF40, NR-212, F-1075-PK	125
8.4	Differenzdruckverläufe für die PE- und NE-Halbzelle im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS12 mit konstantem Volumenstrom	126
8.5	Füllstandsverläufe des PT und NT im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS12 mit konstantem Volumenstrom	126
8.6	Volumenstromverläufe des PE und NE im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS12 mit manueller Volumenstromregulierung	127
8.7	Differenzdruckverläufe und Druck vor den Halbzellen für die PE- und NE-Halbzelle im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS12 mit manueller Volumenstromregulierung	128
8.8	Füllstandsverläufe des PT und NT im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS12 mit manueller Volumenstromregulierung	128
8.9	Volumenstromverläufe des PE und NE im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS12 mit automatisierter Volumenstromregulierung	130
8.10	Differenzdruckverläufe für die PE- und NE-Halbzelle im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS12 mit automatisierter Volumenstromregulierung	130
8.11	Füllstandsverläufe des PT und NT im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS12 mit automatisierter Volumenstromregulierung	131
8.12	Volumenstromverläufe des PE und NE im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS14 mit automatisierter Volumenstromregulierung und Druckerhöhung hinter PE-Halbzelle	132
8.13	Differenzdruckverläufe für die PE- und NE-Halbzelle im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS14 mit automatisierter Volumenstromregulierung und Druckerhöhung hinter PE-Halbzelle	132
8.14	Füllstandsverläufe des PT und NT im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS14 mit automatisierter Volumenstromregulierung und Druckerhöhung hinter PE-Halbzelle	133
A.1	Tagesverlauf von Stromerzeugung und -verbrauch für den 25.10.2018	145
A.2	Monatsverlauf von Stromerzeugung und -verbrauch für Januar 2019	145
A.3	Monatsverlauf von Stromerzeugung und -verbrauch für August 2019	146

B.1 Technische Zeichnung der Messzelle zur Bestimmung des Membranwiderstands	147
C.1 Versuchsreihe 01, N117, Start-SoC: 90 %	168
C.2 Versuchsreihe 03, N117, Start-SoC: 90 %	169
C.3 Versuchsreihe 05, N117, Start-SoC: 50 %	169
C.4 Versuchsreihe 07, N117, Start-SoC: 10 %	170
C.5 Versuchsreihe 08, N117, Start-SoC: 10 %	170
C.6 Versuchsreihe 09, NR-212, Start-SoC: 90 %	171
C.7 Versuchsreihe 10, NR-212, Start-SoC: 50 % und 90 %	172
C.8 Versuchsreihe 11, NR-212, Start-SoC: 10 % und 50 %	173
C.9 Versuchsreihe 12, NR-212, Start-SoC: 10 %, 50 % und 90 %	174
D.1 Drucktest der Membran N117 im Prüfstand pst70508	175
E.1 Foto des Prüfstands pst70508	177
E.2 R&I-Diagramm des Prüfstands pst70508	178
F.1 Experimentelle und berechnete SoC-Verläufe für PT und NT mit der Membran N117 für zehn Zyklen bei Lade-/ Entladestromdichten von $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$ und $\nu_{\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}}^{\text{drag}} = 1,5$	179
F.2 Experimentelle und berechnete Vanadiumgesamtstoffmengen-Verläufe für PT und NT mit der Membran N117 für zehn Zyklen bei Lade-/ Entladestromdichten von $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$ und $\nu_{\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}}^{\text{drag}} = 1,5$	180
F.3 Berechnete Vanadiumgesamtstoffmengenverläufe für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und verschiedenen konstanten Überlaufraten	181
F.4 Berechnete Tankfüllstandsverläufe für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und verschiedenen konstanten Überlaufraten	182
F.5 Berechnete SoC-Verläufe für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} ohne Überlauf	182
F.6 Berechnete SoC-Verläufe für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} mit einer Überlaufrate von $0,25 \text{ mL h}^{-1}$	183
F.7 Berechnete SoC-Verläufe für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} mit einer Überlaufrate von $0,5 \text{ mL h}^{-1}$	183
F.8 Berechnete SoC-Verläufe für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} mit einer Überlaufrate von $0,75 \text{ mL h}^{-1}$	184

F.9	Berechnete SoC-Verläufe für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} mit einer Überlaufrate von 1 mL h^{-1}	184
F.10	Berechneter DoD-Verlauf für 300 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und einer konstanten Überlaufrate von $0,25 \text{ mL h}^{-1}$	185
F.11	Berechneter CE-Verlauf für 300 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und einer konstanten Überlaufrate von $0,25 \text{ mL h}^{-1}$	185
F.12	Berechnete Konzentrationsverläufe im PE für 300 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und einer konstanten Überlaufrate von $0,25 \text{ mL h}^{-1}$	186
F.13	Berechnete Tankfüllstandsverläufe für 300 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und einer konstanten Überlaufrate von $0,25 \text{ mL h}^{-1}$	186
F.14	Berechnete Vanadiumgesamtstoffmengenverläufe für 300 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und einer konstanten Überlaufrate von $0,25 \text{ mL h}^{-1}$	187
F.15	Berechnete SoC-Verläufe für 300 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und verschiedenen konstanten Überlaufraten	187
G.1	Porengrößenverteilung des Amersil-Separators FF40	198
G.2	Spannungsverläufe im FuelCon-Prüfstand pst7058 mit der Zelle KS12 mit konstantem Volumenstrom	201
G.3	Spannungsverläufe im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS12 mit manueller Volumenstromregulierung	202
G.4	Spannungsverläufe im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS12 mit automatisierter Volumenstromregulierung	202
G.5	Spannungsverläufe im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS14 mit automatisierter Volumenstromregulierung und Druckerhöhung hinter PE-Halbzelle	203
G.6	Stromwirkungsgrade mit dem Separator FF40	204
G.7	Spannungswirkungsgrade mit dem Separator FF40	205
G.8	Energiewirkungsgrade mit dem Separator FF40	206
G.9	Entladetiefen mit dem Separator FF40	207

Tabellenverzeichnis

2.1	Viskosität und Dichte der Vanadium-Elektrolyte im ge- und entladenen Zustand	22
5.1	Materialien und Ladungszustände für die Membranwiderstandsmessung	52
5.2	Versuchsablauf der Membranwiderstandsmessung	57
5.3	Ergebnisse der Vorstudie zur Membranwiderstandsbestimmung . . .	58
5.4	Leitfähigkeiten für NE und PE bei verschiedenen SoC und den resultierenden Membranwiderständen für den Separator Celgard® 3401. .	67
5.5	Ermittelte Diffusionskoeffizienten und Stoffdurchgangskoeffizienten für die Membranen N117 und NR-212 im Vergleich zur Literatur. . .	79
6.1	Stöchiometrische Koeffizienten $\nu_{i,w}$ für die Reaktionen im NT durch den Elektrolyt-Überlauf vom PT in den NT	88
7.1	Ermittelte Stoffübergangskoeffizienten für Diffusion, Migration und Elektroosmose mittels Modellvalidierung	97
7.2	Gemittelte Stromwirkungsgrade für unterschiedliche Überlaufströme	116
8.1	Gemittelte Wirkungsgrade bei Verwendung des Amer-Sil-Separators FF40	134
C.1	Protokoll der Füllstandshöhen, N117, Versuchsreihe 01	149
C.2	Protokoll des Ladungszustand- und der Vanadiumkonzentrationen, N117, Versuchsreihe 01	150
C.3	Protokoll der Füllstandshöhen, N117, Versuchsreihe 02	151
C.4	Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117; Versuchsreihe 02	151
C.5	Protokoll der Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117; Versuchsreihe 03	152
C.6	Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117; Versuchsreihe 03	153

C.7	Protokoll der Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117; Versuchsreihe 04	154
C.8	Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117; Versuchsreihe 04	154
C.9	Protokoll der Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117; Versuchsreihe 05	156
C.10	Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117; Versuchsreihe 05	156
C.11	Protokoll der Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117; Versuchsreihe 06	157
C.12	Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117; Versuchsreihe 06	157
C.13	Protokoll der Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117; Versuchsreihe 07	158
C.14	Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117; Versuchsreihe 07	158
C.15	Protokoll der Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117; Versuchsreihe 08	159
C.16	Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117; Versuchsreihe 08	159
C.17	Protokoll der Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran NR-212; Versuchsreihe 09	160
C.18	Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran NR-212; Versuchsreihe 09	161
C.19	Protokoll der Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran NR-212; Versuchsreihe 10. Wiederholung mit verwendeter Membran aus Versuchsreihe 09.	162
C.20	Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran NR-212; Versuchsreihe 10	163
C.21	Protokoll der Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran NR-212; Versuchsreihe 11	164
C.22	Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran NR-212; Versuchsreihe 11	165

C.23	Protokoll der Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion TM -Membran NR-212; Versuchsreihe 12. Wiederholung mit verwendeter Membran aus Versuchsreihe 11.	166
C.24	Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der Nafion TM -Membran NR-212; Versuchsreihe 12	167
F.1	Berechnete Volumenströme von einem dynamischen Elektrolyt-Überlauf vom PT in den NT optimiert für 200 Zyklen.	188
G.1	Auszug aus dem technischen Datenblatt des Amer-Sil Separators FF40	197
G.2	Probenahmenergebnisse aus KS12 ohne Volumenstromregulierung .	199
G.3	Probenahmenergebnisse aus KS12 mit manueller Volumenstromregulierung	199
G.4	Probenahmenergebnisse aus KS12 mit automatisierter Volumenstromregulierung	200
G.5	Stromwirkungsgrade mit dem Separator FF40	204
G.6	Spannungswirkungsgrade mit dem Separator FF40	205
G.7	Energiewirkungsgrade mit dem Separator FF40	206
G.8	Entladetiefen mit dem Separator FF40	207

1 Motivation

In ihrem Klimabericht 2019 stellt der IPCC fest, dass schnelle und tiefgreifende Veränderungen in allen Bereichen der Gesellschaft notwendig sind, um sicherstellen zu können, dass die globale Erwärmung im Vergleich zu Beginn des Industriezeitalters $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht übersteigt. Eine entscheidende Voraussetzung, um dieses Ziel zu erreichen, ist die Reduzierung der Kohlenstoffdioxid-Emissionen aus fossilen Brennstoffen. Um diesen Brennstoff in der Energieversorgung zu ersetzen, werden sogenannte erneuerbare Energieträger eingesetzt. Diese produzieren aus regenerierbaren Quellen oder aus unerschöpflichen Energiequellen wie Sonnenlicht und Wind elektrischen Strom. Der Anteil „erneuerbarer Energien“ am Strommarkt steigt im Zuge dieser Energiewende stetig an [1, 2]. In Abbildung 1.1 sind die absoluten Werte der Stromerzeugung sowie die Anteile des Stromverbrauchs für Deutschland aus regenerativem Strom durch Wasserkraft, Biomasse, Windenergie, Photovoltaik und Geothermie dargestellt. Es ist ein Anstieg der erneuerbaren Energien am Bruttostromverbrauch in Deutschland von 3 % im Jahr 1990 bis fast 40 % in 2018 zu erkennen. Vor allem die Stromerzeugung aus Wind- und Sonnenenergie aus Photovoltaik ist in den letzten zehn Jahren stark angestiegen.

Die Leistung aus diesen Energiequellen fluktuiert wetterbedingt sowohl über den Tag als auch über das Jahr, womit eine Unsicherheit der kontinuierlichen Verfügbarkeit verbunden ist. Dadurch stellt der steigende Anteil erneuerbarer Energien neue Herausforderungen an die lokalen Stromnetze, in die die erneuerbaren Energiequellen derzeit einspeisen. Ein Netzausbau, um die Schwankungen abpuffern zu können, ist denkbar, jedoch wird das Stromnetz auf Basis der maximalen Leistung im Netz geplant und ausgelegt. Dies verursacht vermeidbare Zusatzkosten und einen unnötigen Aufwand. Mit Zunahme der Stromerzeugung aus regenerativen Energiequellen wächst somit gleichzeitig das Bedürfnis nach einer wirtschaftlichen und effizienten Methode, das Stromnetz zusätzlich zu stabilisieren, um weiterhin einen sicheren Netzbetrieb zu realisieren. Hierfür muss zu jedem Zeitpunkt ein Ausgleich zwischen Angebot und Nachfrage vorliegen.

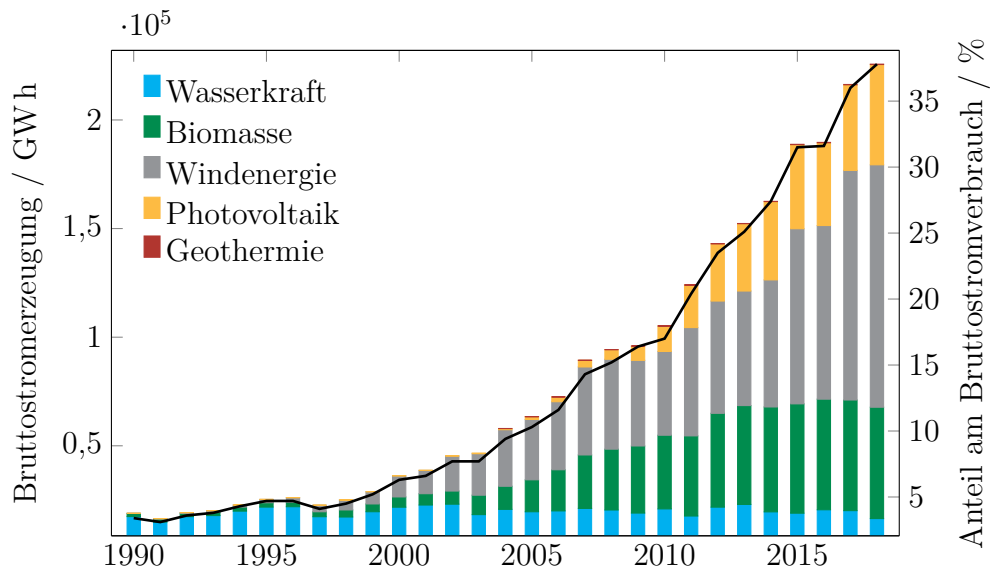


Abbildung 1.1: Entwicklung der Bruttostromerzeugung und des Anteils am Bruttostromverbrauch der erneuerbaren Energien in Deutschland seit 1990, Daten aus [1].

Dies ist in begrenzten Maßen durch eine Steuerung von Stromerzeugung und -nachfrage möglich. Die Stromerzeugung ist abhängig von der Netzkapazität und der Einspeisung aus erneuerbaren Energiequellen, wodurch eine Steuerung in Abhängigkeit von der Nachfrage nur kompliziert und durch den Einsatz und Vorhalt einer Reserve fossiler Energieträger zu realisieren ist. Die Stromnachfrage lässt sich vor allem durch große Stromverbraucher aus der Industrie regeln, die problemlos herunter- oder heraufgeregelt werden können, wie z. B. Industrieöfen oder Elektrolyseanlagen. Eine weitere Möglichkeit, um den Netzausbau zu verringern und gleichzeitig die Aufnahmefähigkeit der lokalen Netze für erneuerbare Energien zu erhöhen, ist der Einsatz von Energiespeichern. Diese können sowohl Angebots- (Speicherung) als auch Nachfragespitzen (Abgabe) kompensieren. Bei der Speicherung wird der elektrische Strom in eine andere Energieform umgewandelt, was mit Verlusten behaftet ist. Je nach verwendetem System treten weitere Verluste während der Speicherzeit auf. Bei der Rückumwandlung der gespeicherten Energieform in den elektrischen Strom entstehen erneut Verluste. Dennoch sind Energiespeicher in zukünftigen Netzen mit dezentralen Energiequellen unbedingt erforderlich. Die technischen Anforderungen an den Energiespeicher sind hierbei eine große Speicherkapazität und eine kurze Ansprechzeit, sodass bei Versorgungsengpässen möglichst augenblicklich elektrische Leistung zur Verfügung steht, wobei Verluste in der Speicherung und Abgabe möglichst vermieden werden sollen. Als Speichersysteme werden

elektrische (z. B. Superkondensatoren), mechanische (z. B. Pumpspeicher, Druckluftspeicher oder Schwungmassenspeicher), thermische (z. B. thermoelektrische oder geothermische Energiespeicher) oder chemische bzw. elektrochemische (z. B. Energiegewinnung aus Biomasse, Batterien oder Wasserstoffspeicher) Systeme untersucht [3–12]. Eine weitere Anforderung an die Energiespeicher ist es, eine möglichst nachhaltige Produktion und Wertschöpfungskette zu realisieren. Dies stellt aufgrund der verwendeten Materialien in vielen Speichersystemen eine zusätzliche Herausforderung dar [13].

Unter den verschiedenen technischen Möglichkeiten, diese Energiemengen zu speichern, sind elektrochemische Energiespeichersysteme vielversprechend, denn sie weisen eine hohe Energieeffizienz auf, vor allem bei der stationären Speicherung elektrischer Energie aus Solar- und Windenergieanlagen. Die Redox-Flow-Batterie (RFB) stellt hierbei als potenzieller elektrochemischer Energiespeicher eine aussichtsreiche Technologie dar. Der größte Vorteil der RFB liegt in der Möglichkeit, die Leistung von der Energiespeicherkapazität zu entkoppeln. Dieser Vorteil bietet einen breiten Anwendungsbereich und eine große Flexibilität bei der Auslegung von Flow-Batteriesystemen im Hinblick auf die spezifischen Anforderungen. Weiterhin weist die RFB nicht nur eine hohe Effizienz auf, sondern bietet durch ihren Aufbau eine vernachlässigbar geringe Selbstentladung im Standby-Betrieb. Während des Betriebs finden jedoch Prozesse statt, die zur Selbstentladung der Batterie führen. Diese können durch die verwendeten Materialien, den Aufbau und die Betriebsweise beeinflusst werden [14].

Einleitung in die Redox-Flow-Batterie

RFB bestehen aus zwei Halbzellen, die jeweils mit einem redox-aktiven Elektrolyten durchströmt werden. Die Elektrolyte werden aus Tanks in die jeweilige Halbzelle gefördert, wobei sich diese außerhalb der Zelle befinden (siehe Abbildung 1.2 am Beispiel einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie). Während die Leistungsabgabe durch die Größe der aktiven Fläche in der elektrochemischen Zelle bestimmt wird, definieren die Größe der Speichertanks und die Konzentration der aktiven Spezies im Elektrolyten die Speicherkapazität. Die beiden Elektrolyträume werden durch einen Separator (z. B. eine ionenselektive Membran) voneinander getrennt, welche eine räumliche und elektrische Separation darstellt. Der Separator ist für Elektronen undurchlässig und verhindert so einen Kurzschluss. Die Elektronen werden über einen äußeren Stromkreis zur anderen Elektrode geleitet, wohingegen sich Ionen für den erforderlichen Ladungsausgleich zum Stromschluss innerhalb der Zelle durch den Separator bewegen.

Unter den RFB wird die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VFB) seit den 1980er Jahren umfassend untersucht. Auf der positiven Elektrolytseite (PE) befindet sich Vanadium in Form von VO^{2+} (V^{IV}) sowie VO_2^+ (V^{V}) und auf der negativen Seite (NE) als V^{2+} (V^{II}) und V^{3+} (V^{III}) in Lösung. Hierbei findet im Ladeprozess die Oxidation von V^{IV} zu V^{V} im PE und die Reduktion von V^{III} zu V^{II} im NE statt (siehe Abbildung 1.2 sowie Gleichungen 3.3 und 3.4). Im voll geladenen oder entladenen Zustand weist die VFB charakteristische Farben der Elektrolytlösungen auf. So ist der Elektrolyt im entladenen Zustand blau im PE (VO^{2+}) und grün im NE (V^{3+}), während er im geladenen Zustand gelb im PE (VO_2^+) und violett im NE (V^{2+}) ist.

Die Elektronen wandern beim Laden von der positiven zur negativen Halbzelle. Aufgrund des Ladungsausgleichs bewegen sich dabei bei einer standardmäßig eingesetzten Kationenaustauschermembran Protonen (H^+ -Ionen) von der PE- zur NE-Seite. Im Entladeprozess liegen entsprechend die entgegengesetzten Reaktions- und Transportrichtungen vor. Der Separator soll hierbei möglichst selektiv lediglich Protonen passieren lassen. Es bewegen sich jedoch auch andere Elektrolytkomponenten durch den Separator wie beispielsweise Vanadium-Ionen. Dieser Vorgang wird als Vanadium-Crossover bezeichnet, welcher zur Selbstentladung der beiden Halbzellen führt. Jedes der vier Vanadium-Ionen passiert den Separator in unterschiedlicher Menge. Die unsymmetrischen Transportvorgänge führen zu einer Anreicherung der aktiven Spezies in der einen und zu

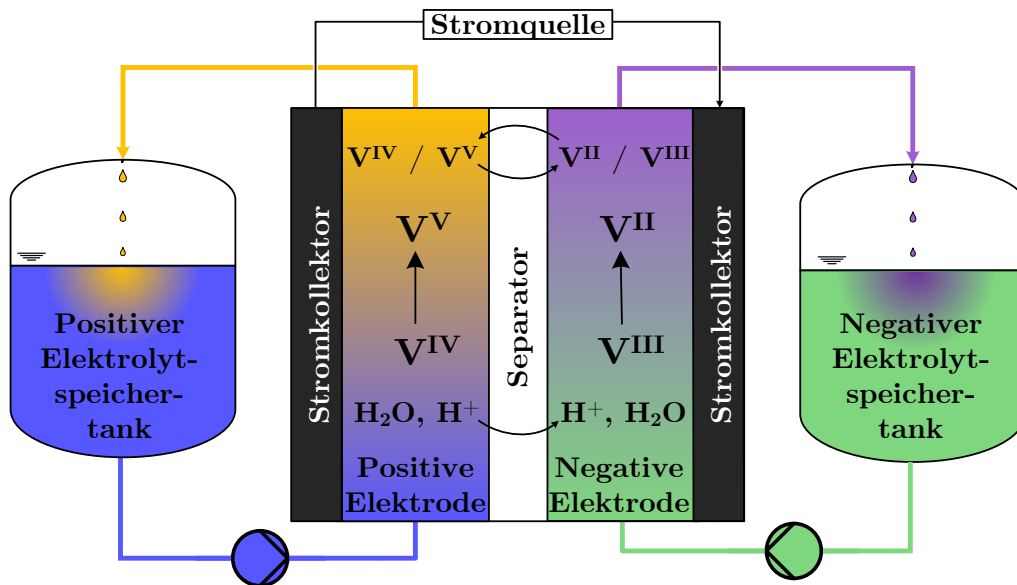


Abbildung 1.2: Schematischer Aufbau einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie beim Ladevorgang.

einer Verdünnung in der anderen Halbzelle. Ebenso findet eine Verschiebung der durchschnittlichen Wertigkeit in beiden Halbzellen statt, sodass in einer Halbzelle die geladene und in der anderen die entladene Spezies anteilig überwiegt. Neben dem Vanadium passiert auch Wasser den Separator [15–21]. Dies verursacht eine weitere Konzentrationsverschiebung zwischen den Halbzellen. Das resultierende Ungleichgewicht der aktiven Spezies in beiden Halbzellen führt zu einer kontinuierlichen Kapazitätsabnahme der VFB. Neben dem Crossover führen weitere Mechanismen zu einer Reduktion der verfügbaren Kapazität. So können Nebenreaktionen im Ladevorgang stattfinden, bei denen im NE Wasserstoff oder im PE Sauerstoff entstehen. Die entstehenden Gase entweichen, wodurch ein Ladungsungleichgewicht zwischen den Halbzellen entsteht [20, 22, 23]. Die Sauerstoffentwicklung führt ferner zur Oxidation der kohlenstoffhaltigen Elektroden und Mono- bzw. Bipolarplatten. Ein (Luft-) Sauerstoffeintrag in den negativen Elektrolyten führt außerdem zu einer Oxidation der V^{2+} -Ionen, was ebenfalls ein Ladungsungleichgewicht zur Folge hat [20, 24, 25]. Um die Ladung auf beiden Seiten wieder anzugleichen, gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. Resultiert das Ungleichgewicht aufgrund von Nebenreaktionen (H_2/O_2 -Entwicklung, Eintrag von O_2 in den NE), ist ein Eingreifen in das System durch gezielte Zugabe von Reduktions- oder Oxidationsmitteln notwendig. Nebenreaktionen sind nicht nur wegen der Kapazitätsabnahme unerwünscht. Die Gasblasenentwicklung beeinflusst außerdem die Leistung, indem u. a. das Strömungsfeld verändert

und die aktive Oberfläche für die elektrochemische Reaktion reduziert wird. Die Gasbildungsreaktionen senken außerdem den Stromwirkungsgrad, indem die verfügbare Strommenge für den Ladevorgang reduziert wird.

Um das Ladungsungleichgewicht zu reduzieren, welches durch den Crossover verursacht wird, gibt es weitere Ausgleichsmethoden. So kann durch ein komplettes oder aber nur teilweises Vermischen beider Elektrolyte die nutzbare Kapazität wieder erhöht werden [26–29]. Das gesamte Vermischen beider Tankinhalte erfolgt hierbei periodisch wiederholend. Das teilweise Vermischen kann durch einen Elektrolyt-Überlauf innerhalb der Zelle oder zwischen den Tanks erfolgen. Außerdem kann durch die Prozessführung ein erzwungener und kontrollierter Crossover durch den Separator stattfinden. Ist der Separator hydraulisch nicht dicht, wie im Falle von porösen Separatoren, kann die Crossover-Richtung durch eine Druckregulierung gesteuert werden. Hierbei wird der Druckunterschied zwischen beiden Halbzellen beeinflusst. Neben dem Crossover, der maßgeblich den Stromwirkungsgrad bestimmt, hat der elektrische Widerstand einen erheblichen Einfluss auf den Spannungswirkungsgrad der VFB. Um eine möglichst hohe Leistung zu erzielen, wird ein geringer Zellwiderstand und damit verbunden auch ein niedriger elektrischer Widerstand des Separators benötigt. Daher ist es erstrebenswert, Materialien zu finden, die einen möglichst kleinen Widerstand aufweisen. Für den Separator kommen Ionenaustauschermembranen IEM (*Ion Exchange Membrane*), aber auch poröse Separatoren in Frage, die jeweils aus den unterschiedlichsten Zusammensetzungen bestehen können. Diese weisen verschiedene Eigenschaften hinsichtlich ihrer Selektivität für Ionen, ihrer Handhabung oder ihres elektrischen Widerstands auf.

In der vorliegenden Arbeit wird der Betrieb der VFB zweier unterschiedlicher Separatoren unter technischen Gesichtspunkten untersucht. Ziel ist es hierbei, die Crossoverströme durch die Separatoren zu beschreiben und die Auswirkungen auf den Betrieb experimentell und mathematisch zu ermitteln sowie mögliche Kapazitätsausgleichsstrategien zu untersuchen und zu beurteilen. Die für diese Betrachtung erforderlichen Grundlagen werden in Kapitel 2 und 3 beschrieben. Nach einer grundlegenden Einführung in elektrochemische Prozesse und Messmethoden in Kapitel 2 folgt im anschließenden Kapitel der Stand des Wissens zu den RFB. Darin wird nach Einführung in den Aufbau des Gesamtsystems, der elektrochemischen Zelle und der Separatoren, der aktuelle Wissensstand von Messmethoden der in dieser Arbeit experimentell ermittelten Parameter vorgestellt. Abschließend wird der aktuelle Wissensstand zur Modellierung von

Crossover-Prozessen sowie möglicher Kapazitätsausgleichsmethoden zusammenfassend dargestellt, bevor in Kapitel 4 die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen und theoretischen Untersuchungen zur Beschreibung von Separator-Eigenschaften und -Transportprozessen erläutert werden.

2 Theorie

Die Herausforderung bei der Verwendung von Sonnen- und Windenergie ist, dass diese Energieformen nicht kontinuierlich oder in Zeiten des Spitzenbedarfs verfügbar sind. In den Abbildungen 2.1 und 2.2 sind Tagesverläufe für die Stromerzeugung aus regenerativen Energiequellen sowie der Stromverbrauch für zwei ausgewählte Tage im Januar und August 2019 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Sommer zur Mittagszeit eine große Leistung aus Solaranlagen erreicht wird, sodass ein Großteil der benötigten Leistung abgedeckt werden kann. Im Winter ist dies nicht zu erkennen. Hier macht der Anteil der Stromerzeugung aus der Solarenergie lediglich einen kleinen Anteil aus. Weiterhin ist zu erkennen, dass der Stromverbrauch im Winter größer ist als im Sommer. Die größte Diskrepanz zwischen Erzeugung und Verbrauch liegt daher in den Abendstunden und im Winter vor, da hier viel Energie benötigt wird und keine oder nur wenig Energie aus regenerativen Quellen zur Verfügung steht. Weitere Zeitverläufe sind in Anhang A und die Dokumentation des „Agorameters“, aus dem die gezeigten Verläufe entnommen sind, sind in [30] zu finden.

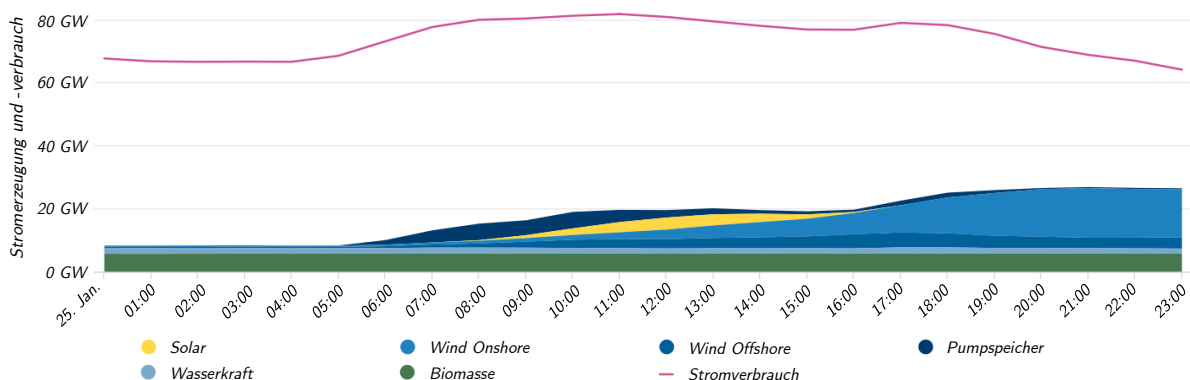


Abbildung 2.1: Tagesverlauf von Stromerzeugung und -verbrauch für Deutschland aus [30] für den 25.01.2019.

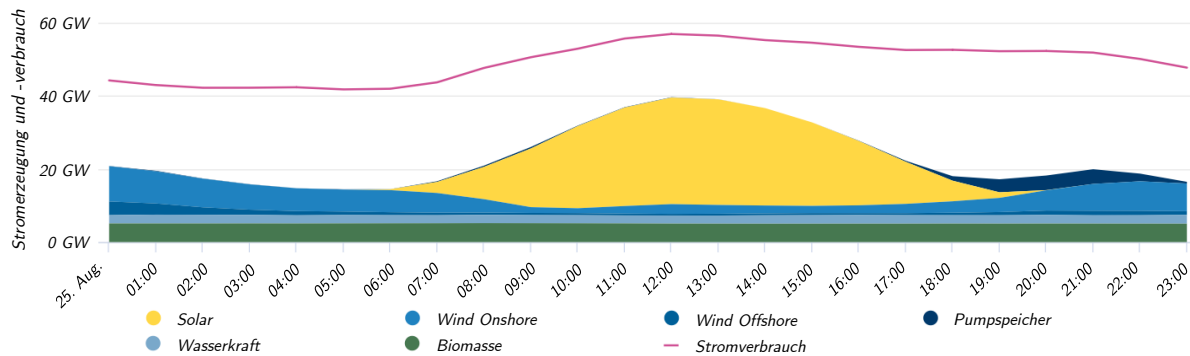


Abbildung 2.2: Tagesverlauf von Stromerzeugung und -verbrauch für Deutschland aus [30] für den 25.08.2019.

Abhilfe, um die Diskrepanz zwischen Erzeugung und Verbrauch zu minimieren, können vor allem Speicher schaffen, die in der Lage sind, Schwankungen auszugleichen und genügend Leistung für Spitzenbedarfszeiten zu liefern. Nicht jede physikalisch mögliche Speicherung ist jedoch technisch und wirtschaftlich sinnvoll. So sind Größen wie Verfügbarkeit, Lebensdauer, Zyklusstabilität und Leistung wesentliche Faktoren für das Anwendungsgebiet. Nicht zuletzt entscheidet die Wirtschaftlichkeit eines Systems über dessen Einsatz in Haushalten und Industrie. Hinsichtlich der Speicherdauer und Art der Energie können unterschiedliche Speichersysteme definiert werden. Typische Kurzzeitspeicher (Sekunden- bis Tagesspeicher) sind elektrische Speicher wie beispielsweise Kondensatoren oder Spulen. Diese Systeme werden häufig ge- und wieder entladen. Klassische Langzeitspeicher (Wochen- bis Saisonalspeicher) sind Pumpspeicherkraftwerke oder chemische Energiespeicher wie Wasserstoffspeicher. Kurzzeitspeicher erfordern eine hohe Zyklusstabilität, sodass trotz des häufigen Ladens und Entladens eine lange Lebensdauer erreicht wird. Die Verluste während des Ladevorgangs sind hierbei häufig von geringerer Relevanz. Wichtiger ist, dass dem System kurzzeitig eine hohe Leistung entnommen oder zugeführt werden kann. Bei Langzeitspeichern ist vor allem eine geringe Selbstentladung erforderlich. VFB finden sich an dem Übergang zwischen Kurzzeit- und Langzeitspeicher wieder, wobei sie aufgrund ihrer geringen Energiedichte und somit großen Platzbedarfs als Tages- bis Monatsspeicher fungieren können. Dies bedeutet gleichzeitig, dass an diese Technologie die Anforderungen beider Speicherarten gestellt werden. Die Funktionsweise elektrochemischer Speicher sowie deren Charakterisierung, insbesondere der VFB, werden nachfolgend vorgestellt.

2.1 Elektrochemische Grundlagen

In einem elektrochemischen Prozess findet eine Energieumwandlung von elektrischer Energie in chemische Energie und umgekehrt statt. Diese Vorgänge laufen in einer elektrochemischen Zelle ab, die aus zwei Halbzellen besteht. Die Halbzellen sind jeweils aus einer Elektrode, an der die elektrochemischen Reaktionen stattfinden, und einem Elektrolyten aufgebaut. Es findet an einer Elektrode eine Oxidations- und an der anderen Elektrode eine Reduktionsreaktion statt. Die Elektroden sind über einen äußeren Stromkreis elektrisch und über den Elektrolyten ionisch leitend verbunden. Wird zwischen den Elektroden eine Spannung angelegt, fließt ein Strom, der sogenannte FARADAYSche Strom. Dieser dient dem Austausch von Elektronen zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten, sodass ein Ladungsdurchtritt stattfindet. Aufgrund des Transports der negativ geladenen Elektronen von der einen zur anderen Elektrode muss ein Ladungsausgleich stattfinden, welcher über den Elektrolyten erfolgen kann. Häufig sind beide Halbzellen jedoch über einen ionisch leitenden Separator räumlich voneinander getrennt, um Verluste durch die Elektrolytvermischung zu vermeiden (z. B. durch ungewollte Reaktionen an den Elektroden). Der Separator ermöglicht hierbei einen selektiven Ionentransport zwischen den Halbzellen für den notwendigen Ladungsausgleich.

Als Beispiel für eine elektrochemische Zelle ist in Abbildung 2.3 das Daniell-Element dargestellt, das aus einer Zinkelektrode in einer Zinksulfat-Lösung und einer Kupferelektrode in einer Kupfersulfat-Lösung besteht. Bei dem Daniell-Element handelt es sich um ein galvanisches Element, in dem definitionsgemäß eine spontane Umwandlung von chemischer in elektrische Energie stattfindet. Zwischen den Halbzellen eines galvanischen Elements stellt sich eine Spannung U ein, da jeweils ein unterschiedliches Gleichgewichtspotential vorliegt. In beiden Halbzellen ist das System bestrebt, ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der festen und flüssigen Phase zu erzielen. Das hierbei entstehende Potential wird als Galvanispannung bezeichnet. Bei dem Daniell-Element findet unter Stromfluss an der Zinkelektrode die Oxidation (Anode) statt, bei der sich das Zink auflöst, in dem es Zink-Ionen in die Lösung abgibt und Elektronen frei werden, die in den äußeren Stromkreis gelangen. An der Kupferelektrode findet die Reduktion (Kathode) statt und die Kupfer-Ionen aus der Lösung werden durch Aufnahme von Elektronen aus dem äußeren Stromkreis auf der Elektrode abgeschieden.

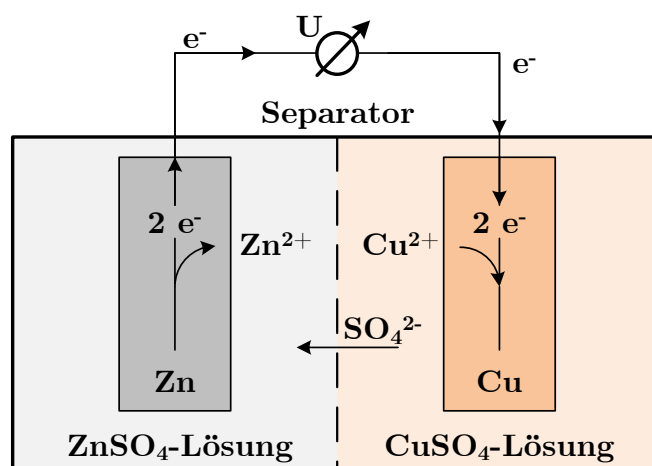


Abbildung 2.3: Aufbau eines galvanischen Elements am Beispiel des Daniell-Elements.

Die resultierende Galvanispannung in den Halbzellen kann jedoch nicht als absoluter Wert gemessen werden. Aus diesem Grund werden Potentiale einer Reaktion stets als Potentialdifferenz zu einem Bezugssystem erfasst. Befinden sich die elektrochemischen Reaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht, wird die Potentialdifferenz zwischen zwei Halbzellen als thermodynamische Gleichgewichtsspannung bzw. als Standardpotential E^0 gemessen. Sind beide Halbzellen identisch aufgebaut, ergibt sich $E^0 = 0 \text{ V}$. Damit Spannungen verglichen und eingeordnet werden können, wird ein Bezugssystem festgelegt, dessen Galvanispannung per Definition 0 V beträgt. Dieses System kann beispielsweise die Standardwasserstoffelektrode SHE (*Standard Hydrogen Electrode*, $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$) sein. Die Potentiale anderer Systeme werden dann in einer elektrochemischen Spannungsreihe in Bezug zur SHE nach steigenden Standardpotentialen geordnet. Systeme mit höherem Standardpotential können Systeme mit niedrigerem Standardpotential oxidieren. Das Standardpotential E^0 des Daniell-Elements kann als Differenz der Galvanispannungen der jeweiligen Halbzellenreaktion aus der elektrochemischen Spannungsreihe abgelesen werden und beträgt $1,10 \text{ V}$.

Findet die Umwandlung nicht spontan statt, sondern muss dem System elektrische Energie zugeführt werden, handelt es sich um eine Elektrolyse-Zelle. Dies wäre im Daniell-Element für die entgegengesetzten Reaktions- und Transportrichtungen der Fall. Das Standardpotential bleibt in beiden Reaktionsrichtungen gleich. Aus der elektrochemischen Spannungsreihe kann jedoch abgelesen werden, in welche Richtung die Reaktion spontan abläuft (die Reduktion findet in der Halbzelle statt, die eine größere Galvanispannung aufweist).

Das Standardpotential stellt sich unter Standardbedingungen ein ($T^0 = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $p^0 = 1\text{ bar}$ und $a_i^0 = 1\text{ mol kg}^{-1}$). Diese liegen unter realen Bedingungen jedoch selten vor, sodass mithilfe der NERNST-Gleichung das Elektrodenpotential konzentrationsabhängig bestimmt werden kann:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) \approx E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \right) \quad (2.1)$$

Hierbei entspricht R der universellen Gaskonstante ($8,3145\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$), T der Temperatur in K , z der Anzahl der in der Reaktion übertragenen Elektronen, F der FARADAY-Konstante (96485 C mol^{-1}), a der Aktivität in mol m^{-3} und c der Konzentration in mol m^{-3} . Diese Spannung ergibt sich theoretisch unter Leerlaufbedingungen, somit wenn kein FARADAYScher Strom fließt. Auf molekularer Ebene findet jedoch ein ständiger Austausch von Ladungsträgern (Ionen oder Elektronen) durch die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt an der Anode und Kathode statt. Die anodischen und kathodischen Ströme sind hierbei betragsmäßig gleich groß, vom Vorzeichen jedoch unterschiedlich, sodass sich diese makroskopisch aufheben. Die betragsmäßige Stromdichte wird als Austauschstromdichte bezeichnet und ist ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt. Die Stromdichte wird hierbei auf die geometrische Fläche der Elektroden bezogen. Ein Grund für weitere Abweichungen von der Galvanispannung sind außerdem im System auftretende Überspannungen η . Diese beschreiben Verluste in einer elektrochemischen Zelle, die sich bei einer gegebenen Stromstärke als Differenz zur thermodynamisch erwarteten Spannung äußern (Verringerung der Zellspannung im Entladevorgang und Erhöhung im Ladevorgang). Fließt ein FARADAYScher Strom, weicht das Elektrodenpotential vom Ruhepotential ab. Diese Abweichung wird als Polarisierung der Elektrode bzw. für die gesamte Zelle als Zellpolarisation bezeichnet. Ursachen für die Überspannung sind z. B. kinetische Hemmungen des Ladungsdurchtritts oder eine notwendige Aktivierung der katalytischen Reaktion (Durchtrittsüberspannung), elektrische Widerstände der Ionen- (z. B. Membran, Elektrolyt) und elektronenleitenden (z. B. Elektrode) Bestandteile der elektrochemischen Zelle (OHMSche Verluste) sowie ein limitierter Stofftransport oder gekoppelte chemische Reaktionen (Konzentrationspolarisation, Diffusionsüberspannung). Die Überspannungen treten typischerweise bei unterschiedlichen Stromdichten auf (vgl. Kapitel 2.3, U - j -Kennlinien) [31]. Der Strom, der einem System zu- oder abgeführt werden kann, ist wegen eines limitierten Stofftransports begrenzt. Wenn die Konzentration

der elektrochemisch aktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche Null beträgt, wird jedes antransportierte Ion sofort umgesetzt. Steigen die Überspannungen aufgrund der Konzentrationspolarisation weiter an, kann die Stromdichte nicht erhöht werden und eine maximale Stromdichte, die sogenannte Grenzstromdichte resultiert. Der Stofftransport ist in diesem Fall durch die Diffusion der Ionen im Elektrolyten, durch die Elektrode oder durch den Separator limitiert. Bei geringen Stromdichten hingegen wirkt sich nicht der Stofftransport, sondern die kinetischen Hemmungen auf die Strom-Spannungs-Charakteristik aus. Die hierbei resultierende Stromdichte sowohl für den Lade- als auch Entladeprozess einer Reaktion (Halbzelle) kann mit der BUTLER-VOLMER-Gleichung, die die Strom-/Spannungscharakteristik in diesem Bereich beschreibt, ermittelt werden (Gleichung 2.3). Diese Gleichung bildet die Grundlage der elektrochemischen Kinetik. Die resultierende Gesamtstromdichte j einer Halbzelle, auch Durchtrittsströmungsdichte genannt, ergibt sich als Summe der Einzelströme, die sich aus den Überspannungen sowohl der Haupt- als auch Nebenreaktionen und der Austauschstromdichte j_0 (Gleichung 2.2), ergeben ([32], S. 97). Der Durchtrittsfaktor α ist ein Maß für die Symmetrie der Lade- und Entladereaktion. Die Größe k^0 ist die Standardgeschwindigkeitskonstante der Oxidations- und Reduktionsreaktion im Gleichgewicht.

$$j_0 = A \cdot z \cdot F \cdot k^0 \cdot c_{\text{Ox}}^{1-\alpha} \cdot c_{\text{Red}}^{\alpha} \quad (2.2)$$

$$j = j_0 \cdot \left(\exp \left(\frac{\alpha \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \right) - \exp \left(-\frac{(1 - \alpha) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \right) \right) \quad (2.3)$$

Für verschiedene Durchtrittsfaktoren sind die Stromdichte-Überspannungskurven in Abbildung 2.4 dargestellt. Aufgrund der Überspannungen ist ein nichtlinearer Verlauf zu erkennen. Je höher die Überspannungen werden, desto stärker ändert sich die Stromdichte. Für $\alpha \neq 0$ ist außerdem ein unsymmetrisches Verhalten für den kathodischen (Reduktion, negative Stromdichte) und den anodischen Ast (Oxidation, positive Stromdichten) zu erkennen.

Ein galvanisches Element, das Reaktionen lediglich in eine Richtung zulässt (Entnahme elektrischer Energie durch Umwandlung aus chemischer Energie), somit einmal entladen werden kann, wird als Primärbatterie bezeichnet. Eine Einteilung verschiedener galvanischer Elemente und elektrochemischer Prozesse ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Kann das System entladen und im Anschluss wieder geladen werden, handelt es sich um eine Sekundärbatterie. Die elektro-

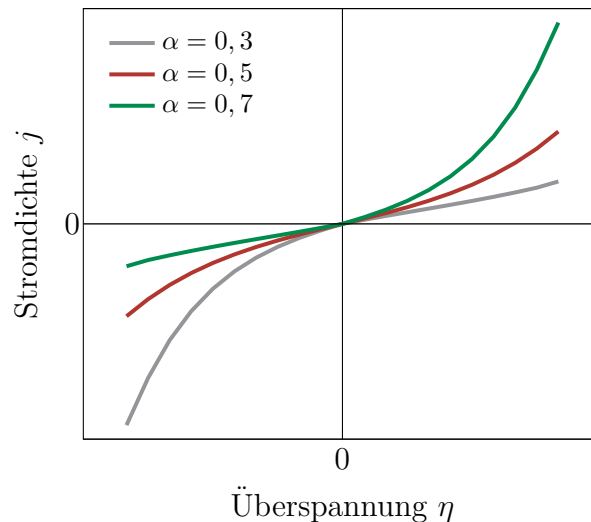


Abbildung 2.4: Verlauf der Stromdichte-Überspannungskurven nach BUTLER-VOLMER für unterschiedliche Werte des Durchtrittsfaktors α .

chemischen Reaktionen sind hierbei reversibel. In beiden Elementen befindet sich der Energieträger in der elektrochemischen Zelle. Im Gegensatz dazu gibt es ein weiteres galvanisches Element, die Brennstoffzelle, bei der die aktive Spezies kontinuierlich dem System zugegeben wird, wodurch bei kontinuierlicher Zufuhr des chemischen Energieträgers ein Dauerbetrieb möglich ist (für eine gewisse Lebensdauer). Ein kontinuierlicher elektrochemischer Prozess, dem elektrische Energie zugeführt wird, wird als Elektrolyse bezeichnet. Eine Kombination aus Brennstoffzelle und Elektrolyse stellt die Redox-Flow-Batterie dar, bei der kontinuierlich eine Umwandlung zwischen chemischer und elektrischer Energie stattfinden kann. Ein weiterer elektrochemischer Prozess, der weder der Energiespeicherung noch der Bereitstellung chemischer oder elektrischer Energie dient, ist das Galvanisieren. Hierbei werden Ionen aus der Elektrolytlösung durch Stromzugabe an einer Oberfläche abgeschieden. Durch Änderung der Prozessführung oder Strömungsrichtung ist es teilweise möglich, ein System in ein anderes zu überführen. In Abbildung 2.5 zeigen die Pfeile die Möglichkeiten jedes Systems an, in welche es überführt werden kann. Hierbei ist ersichtlich, dass die Redox-Flow-Batterie als einziges Element jedes andere System abbilden kann. Es ist darauf hinzuweisen, dass nicht jeder der gezeigten Überführungsmöglichkeiten in ein anderes System technisch sinnvoll ist. Die dargestellten Möglichkeiten in Abbildung 2.5 zeigen die theoretischen Überführungen an, deren Umsetzung im Bedarfsfall betrachtet werden muss.

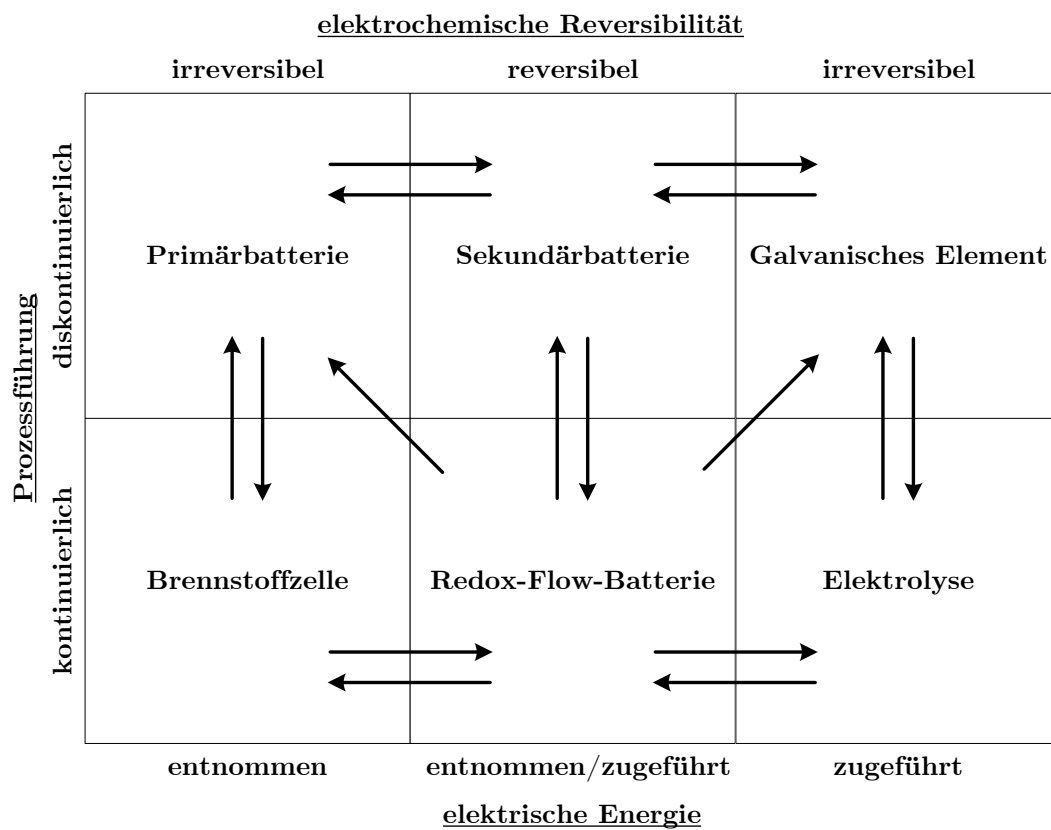


Abbildung 2.5: Eingliederung galvanischer Elemente und elektrochemischer Prozesse nach Reversibilität, Prozessführung und elektrischer Energieführung. Die Pfeile zeigen die Möglichkeit eines Systems an, durch Änderung der Prozessführung oder Strömungsrichtung in ein anderes System überführt werden zu können [33].

2.2 Grundlagen der Transportvorgänge durch Separatoren

Der Separator in einer VFB dient der räumlichen und elektrischen Trennung zweier Halbräume bei gleichzeitiger Ionenleitfähigkeit. Die grundlegendste Eigenschaft der Separatoren ist ihre Fähigkeit, die Permeationsrate verschiedener Spezies zu kontrollieren. Die Ionen passieren den Separator hierbei aufgrund unterschiedlich wirkender Mechanismen. Ein Separator besteht in den meisten Fällen aus einem Polymergerüst. Im Falle eines porösen Separators weist diese Gerüststruktur definierte Porengrößen bzw. Porengrößenverteilungen auf. IEM hingegen besitzen funktionelle Gruppen an ihrem Polymergerüst, die als Kanäle für den Ionentransport fungieren (vgl. Kapitel 3.3), sodass eine ionenselektive Trennung stattfinden kann [34–36]. Unter den IEM gibt es u. a. Kationen- und Anionenaustauschermembranen (CEM, *Cation Exchange Membrane* und AEM, *Anion Exchange Membrane*), die Kationen bzw. Anionen durch die Membran passieren lassen. Schematische Darstellungen des Transports durch einen Separator und durch eine CEM sind in Abbildung 2.6 gezeigt, ohne spezifische Angabe der Art des Transportprozesses. Beim Separator passieren die Ionen (mit ihren Hydrathüllen) die Poren des Polymergerüsts, die in ihrem Durchmesser kleiner sind als die Porengröße. Dabei kann grundsätzlich ein Transport in beide Richtungen stattfinden. IEM bestehen aus einer Polymermatrix aus vernetzten Polymerketten, an denen sich feste funktionelle Gruppen befinden (Fest-Ionen, z. B. Säuregruppen). Die Fest-Ionen können kationisch, anionisch oder auch amphoter sein. Die Gesamtladung der Membran wird durch mobile Gegen-Ionen der funktionellen Gruppen ausgeglichen, die in der wässrigen Phase gelöst sind. Diese können durch Ionen gleichen Ladungsvorzeichens ausgetauscht werden. So wird eine ionenspezifische Trennung durch das sogenannte DONNAN-Ausschluss-Prinzip ermöglicht. Dieses besagt, dass alle Ionen mit gleichem Ladungsvorzeichen wie die mobilen Gegen-Ionen die Membran passieren können, während entgegengesetzt geladene Ionen abgestoßen werden. CEM enthalten beispielsweise eine hohe Konzentration an negativ geladenen Gruppen (z. B. Sulfonsäuregruppen SO_3^-), die durch positiv geladene mobile Gegenionen (diese sind im Schema nicht dargestellt) kompensiert werden (z. B. Na^+). Wird die Membran in eine wässrige Lösung eingebracht, bilden sich bewegliche Ionenkanäle mit Clustern. Die negativ geladenen Fest-Ionen verhindern in den engen Kanälen das Eindringen weiterer Ionen gleicher Ladung. Positive Ladungsträger hingegen sind in

der Membranphase frei verschiebbar. Der Prozess des Ionenaustauschs findet statt, wenn die mobilen Gegenionen durch andere Ionen mit der gleichen Ladung aus der Lösung ersetzt werden. Der Ionenaustausch ist ein reversibler und stöchiometrischer Prozess, bei dem eine ionische Spezies durch eine andere auf dem Ionenaustauscher ersetzt wird. Die Möglichkeit, das Ion zu ersetzen, hängt von der Stärke der Bindung ab.

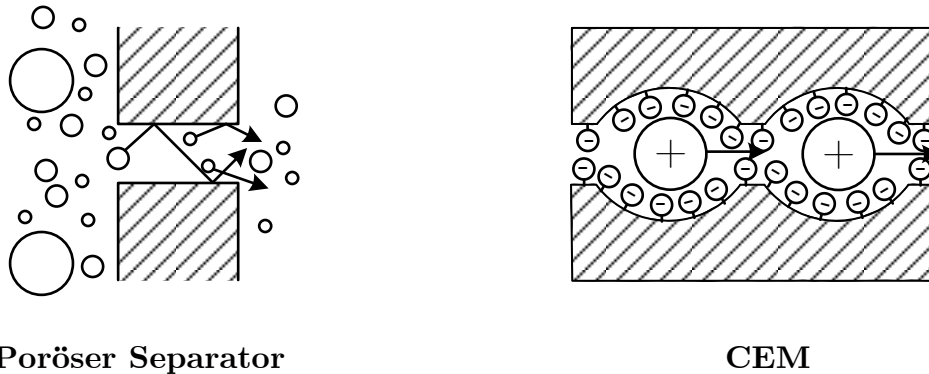


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau eines Separators (links) und einer CEM (rechts).

Die wesentlichen wirkenden Transportmechanismen sowohl für poröse Separatoren als auch für IEM sind Diffusion, Migration und Konvektion. Transportprozesse treten immer dann auf, wenn Gradienten entlang des Separators vorhanden sind. Die entsprechenden Größen der Gradienten sind Konzentration (\Rightarrow Diffusion), Potential (\Rightarrow Migration) sowie Geschwindigkeit und Druck (\Rightarrow Konvektion), welche als treibende Kraft wirken.

Passieren Ionen den Separator, findet nicht nur ein Massentransport, sondern auch ein Ladungstransport statt. Der Ladungstransport durch Protonen in CEM kann zusätzlich ohne direkten Massentransport erfolgen. Protonen sind in wässriger Lösung stets an Wassermoleküle gebunden (in Form von Hydroniumionen, H_3O^+). Besitzt die Membran eine ausreichende Feuchtigkeit, können die Protonen durch Umklappmechanismen von Wassermolekül zu Wassermolekül weitergereicht werden. Hierbei werden Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen gelöst und neu gebildet. Dieser Vorgang wird als GROTTHUSS-Mechanismus bezeichnet und ist wesentlich schneller als der Massentransport durch Diffusion, Migration oder Konvektion. Für alle weiteren in der Lösung vorkommenden Ionen ist ein Ladungstransport immer mit einem gleichzeitigen Massentrans-

port verbunden. Der sich durch den Separator bewegende Stoffstrom \dot{n} einer Komponente i ist die Summe aller Stofftransportmechanismen und lässt sich in allgemeiner Form mit Gleichung 2.4 beschreiben.

$$\dot{n}_i = \dot{n}_{i,\text{Diffusion}} + \dot{n}_{i,\text{Migration}} + \dot{n}_{i,\text{Konvektion}} \quad (2.4)$$

Diffusion

Im stromlosen Zustand erfolgt der Stofftransport für die Spezies i aufgrund eines vorliegenden Ungleichgewichts. Als treibende Kraft wirkt hierbei u. a. der Konzentrationsgradient entlang des Separators. Dieser Vorgang wird als Diffusion bezeichnet und wird üblicherweise durch das Erste FICKsche Gesetz beschrieben. Als konstanter Parameter zur Berechnung des Massentransports wird der Diffusionskoeffizient D_i^{Mem} oder der Stoffübergangskoeffizient k_i^{diff} verwendet (siehe Gleichungen 2.5 und 2.6). Wenn in der Nähe der Separatoroberfläche Reaktionen stattfinden, sind die Konzentrationen vor dem Separator (c_{Mem}) anders als im Kern der Elektrode (c_{El}). Die Folge ist die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten und der NERNSTschen Diffusionsgrenzschicht. Die Konzentrationsprofile von Modellvorstellungen ohne und mit Ausbildung der Diffusionsgrenzschicht sind in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt. Je höher die Stromdichte ist, desto größer wird die Diffusionsgrenzschichtdicke δ_{diff} . Der abgebildete Konzentrationsverlauf könnte beispielsweise beim Ladevorgang im PE für die VO_2^+ -Ionen sein, deren Konzentration beim Laden steigt [37]. Aufgrund einer geringeren Stromdichte an der Separatoroberfläche ist die Konzentration hier geringer [19]. Im Separator ist im Schema mit einer Konzentrationsgrenzschicht (Abbildung 2.7, rechts) eine konstante Konzentration über die Separatordicke d_{Mem} dargestellt. Diese kann in der Realität jedoch unterschiedliche Verläufe aufweisen [38]. Ebenso ist ein Konzentrationssprung an der Grenzfläche zwischen Separator und Elektrolyt wahrscheinlich. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Konzentrationsprofil links in Abbildung 2.7 zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten und mathematischen Beschreibung der Transportvorgänge verwendet. Die Diffusionsvorgänge finden so lange statt, bis in beiden Halbzellen und im Separator die gleiche Konzentration der jeweiligen Spezies vorliegt, sodass es (auf makroskopischer Ebene) keinen Gradienten und somit keine treibende Kraft mehr gibt.

$$\dot{n}_{i,\text{Diffusion}} = -D_i^{\text{Mem}} \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (2.5)$$

$$k_i^{\text{diff}} = \frac{D_i^{\text{Mem}}}{d_{\text{Mem}}} \quad (2.6)$$

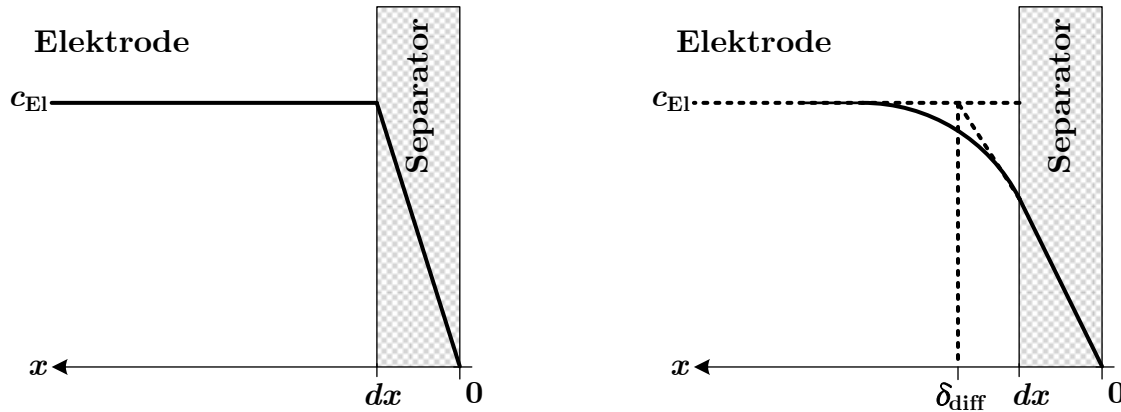


Abbildung 2.7: Konzentrationsprofile an der Separatoroberfläche nach dem Ersten FICKSchen Gesetz ohne (links) und mit (rechts) Konzentrationsgrenzschicht zwischen Separatoroberfläche und Kern-Elektrolyten in der Elektrode.

Migration

Im Betrieb (Laden/Entladen) einer VFB wird eine Spannung oder eine Stromdichte über die Stromkollektoren an die Zelle angelegt. Hierdurch entsteht ein elektrisches Feld zwischen den Elektroden und dementsprechend am Separator. Aufgrund der in Lösung befindlichen Ionen wirkt diese Potentialdifferenz $d\phi$ als treibende Kraft für einen Ionentransport in der Elektrode und durch den Separator (Gleichung 2.7). Je höher der elektrische Widerstand des Separators ist, desto größer ist hierbei der Potentialunterschied. Die Bewegung von geladenen Teilchen entlang eines Potentialgradienten wird als Migration bezeichnet und beschreibt daher den Ladungstransport im Elektrolyten (sowohl in der Elektrode als auch in der Membran). Hierbei wandern die positiv geladenen Ionen zum Minuspol und die negativ geladenen Ionen zum Pluspol. Die Ionenbeweglichkeit u_i wird mithilfe der Diffusionskoeffizienten D_i^{Mem} beschrieben (Gleichung 2.8).

Die Wanderungsgeschwindigkeit wird neben den Eigenschaften des Lösungsmittel vor allem beeinflusst durch die Ladung und Größe des Ions sowie seine Hydrathülle.

$$\dot{n}_{i,\text{Migration}} = u_i \cdot c_i \cdot \frac{d\phi}{dx} \quad (2.7)$$

$$u_i = \frac{D_i^{\text{Mem}}}{R \cdot T} \quad (2.8)$$

Konvektion

Der konvektive Transportprozess (Gleichung 2.11) durch den Separator wird unterteilt in Elektroosmose und hydraulische Konvektion. Die Strömungsrichtung der Konvektion wird parallel zur Separatoroberfläche (y -Richtung) betrachtet. Die Geschwindigkeit v_y beinhaltet die Elektroosmose und die hydraulische Konvektion. Liegt ein dreidimensionaler Transport vor, so müssen die Gradienten in entsprechender Richtung und die Geschwindigkeit in Abhängigkeit vom Abstand von der Separatoroberfläche $v_y(x)$ berücksichtigt werden. Bei der Elektroosmose wirkt ebenfalls, wie bei der Migration, der Potentialgradient als treibende Kraft ([39], S. 212). Die Gerüststruktur des Separators enthält elektrische Ladungen, wodurch bei Anlegen einer Spannung und damit einem elektrischen Feld die Wanderung der entgegengesetzt geladenen Ionen mit dem Lösungsmittel verursacht wird. Es wandern somit Ionen von der entgegengesetzten Ladung zu den Fest-Ionen durch die IEM (Kationen im Falle einer CEM), wobei der Transport zusammen mit dem Lösungsmittel erfolgt. Es wandert daher der Elektrolyt in seiner momentanen Zusammensetzung durch die IEM, wobei Ionen der gleichen Ladung wie die Fest-Ionen (Anionen im Falle einer CEM) zurückgehalten werden. Dieser Transportprozess findet nicht in porösen Separatoren ohne funktionelle Gruppen statt. Bei der hydraulischen Konvektion passiert ebenfalls der Elektrolyt in seiner aktuellen Zusammensetzung den Separator. Im Falle eines porösen Separators bewegt sich der gesamte Elektrolyt durch den Separator, bei IEM werden analog zur Migration die Ionen mit gleicher Ladung wie die Fest-Ionen zurückgehalten. Als treibende Kraft wirkt bei der hydraulischen Konvektion eine Druckdifferenz am Separator ([39], S. 66). Diese Druckdifferenz wird vor allem durch unterschiedliche und vom Ladungszustand (SoC, *State of Charge*) abhängige Viskositäten des Elektrolyten verursacht (siehe Tabelle 2.1). Die Ladungszustände für den NE und für den PE ergeben sich wie

folgt:

$$SoC_{NE} = \frac{c_{V2} - c_{V4}}{c_{V2} + c_{V3} + c_{V4}} \quad (2.9)$$

$$SoC_{PE} = \frac{c_{V5} - c_{V3}}{c_{V4} + c_{V5} + c_{V3}} \quad (2.10)$$

Wird für beide Elektrolytströme der gleiche Durchfluss eingestellt, so resultiert eine Druckdifferenz am Separator, auch wenn alle weiteren Unregelmäßigkeiten, wie eine ungleichmäßige Durchströmung innerhalb der Zelle oder Gasentwicklungen durch Nebenreaktionen, ausgeschlossen werden. Die unterschiedlichen Viskositäten beeinflussen nicht nur den Druckunterschied am Separator und damit die hydraulische Konvektion, sondern haben Einfluss auf den Massentransport in den Halbzellen. Dies hat wiederum Auswirkungen auf die lokalen Überspannungen und die Stromdichte [40, 41].

$$\dot{n}_{i,Konvektion} = c_i \cdot v_y \quad (2.11)$$

Tabelle 2.1: Viskosität und Dichte der Vanadium-Elektrolyte im ge- und entladenen Zustand [42].

Zustand	Dichte kg L^{-1}	Kinematische Viskosität $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	Dynamische Viskosität mPa s
PE, SoC = 100 %	1,36	2,50	3,39
PE, SoC = 0 %	1,35	2,94	3,96
NE, SoC = 100 %	1,34	2,29	3,06
NE, SoC = 0 %	1,36	3,60	4,88

Gesamte Transportvorgänge durch Separatoren

Der gesamte Stofftransport durch den Separator kann mathematisch mit der NERNST-PLANCK-Gleichung beschrieben werden (Gleichung 2.12). Die in dieser Arbeit getroffenen Annahmen zur Anwendung der NERNST-PLANCK-Gleichung sind in Kapitel 6 beschrieben.

$$\dot{n}_i^{\text{Mem}} = \underbrace{-D_i^{\text{Mem}} \cdot \frac{dc_i}{dx}}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{u_i \cdot c_i \cdot \frac{d\phi}{dx}}_{\text{Migration}} + \underbrace{c_i \cdot v_y}_{\text{Konvektion}} \quad (2.12)$$

2.3 Elektrochemische Messmethoden

Um elektrochemische Systeme zu untersuchen, gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Messmethoden. Zur Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien werden ausgewählte Messmethoden verwendet, die nachfolgend vorgestellt werden.

U-*j*-Kennlinien

Eine Messmethode, um die Leistungsfähigkeit und die dominierenden Hemmungen von elektrochemischen Zellen zu untersuchen, ist die Aufzeichnung von *U*-*I*-Kennlinien bzw. *U*-*j*-Kennlinien. Hierbei wird typischerweise die resultierende Zellspannung *U* gemessen, während der Strom *I* bzw. die Stromdichte *j* schrittweise erhöht oder verringert wird. Es ergibt sich der in Abbildung 2.8 dargestellte charakteristische Verlauf für einen Entladevorgang, der in drei Abschnitte unterteilt werden kann. Es ist zu erkennen, dass die tatsächlich anliegende Spannung ohne Stromfluss geringer ist als das theoretische Standardpotential E^0 . Durch reale von den Standardbedingungen abweichende Zustände lässt sich zunächst die NERNST-Spannung berechnen. Jedoch wird auch diese in der Realität nicht erreicht. Grund hierfür sind Überspannungen an der Elektrodenoberfläche. Diese entstehen beispielsweise, wenn die Metalle nicht 100 %ig rein sind oder es Oberflächenverunreinigungen gibt. Die tatsächlich resultierende Spannung ohne Stromfluss wird als Leerlaufspannung (OCV, *Open Circuit Voltage*) bezeichnet. Im Bereich geringer Stromdichten sind kinetische Überspannungen dominierend. Hier ist bei Erhöhung der Stromdichte ein starker Spannungsabfall zu beobachten. Dieser Abfall lässt sich mit einem Durchtrittswiderstand (Durchtrittsüberspannung) begründen, der durch die Aktivierung von Elektronenübertragungsreak-

tionen hervorgerufen wird. Die Prozesse (Übergang der aktiven Spezies zwischen fester und flüssiger Phase) müssen also zuerst angeregt werden, was gleichbedeutend mit einer Aktivierungsenergie ist. In dem zweiten Bereich ist eine lineare Abhängigkeit von Spannung und Stromdichte zu erkennen. Dieser Bereich wird als OHMScher Bereich bezeichnet, da durch die Erhöhung der Stromdichte die OHMSchen Verluste innerhalb der Zelle größer werden. OHMSche Widerstände in einer elektrochemischen Zelle sind u. a. der Elektrolyt, der Separator, die Elektroden und die Stromkollektoren. Diese sind die dominierenden Widerstände im zweiten Bereich. Im dritten Bereich hat der Stofftransport der aktiven Spezies zur Elektrodenoberfläche den größten Einfluss auf den Spannungsverlauf. Aufgrund der hohen Stromdichte ist die elektrochemische Reaktion schneller als der Antransport aktiver Spezies, sodass die Spannung beim Erreichen der Grenzstromdichte einbricht.

Im Rahmen dieser Arbeit werden U - j -Kennlinien für den Lade- und Entladevorgang in einer gemeinsamen Messung durchgeführt (siehe Kapitel 7.1). Hierbei werden definierte Spannungswerte vorgegeben, wobei sowohl positive (Entladevorgang) als auch negative (Ladevorgang) Stromdichten resultieren.

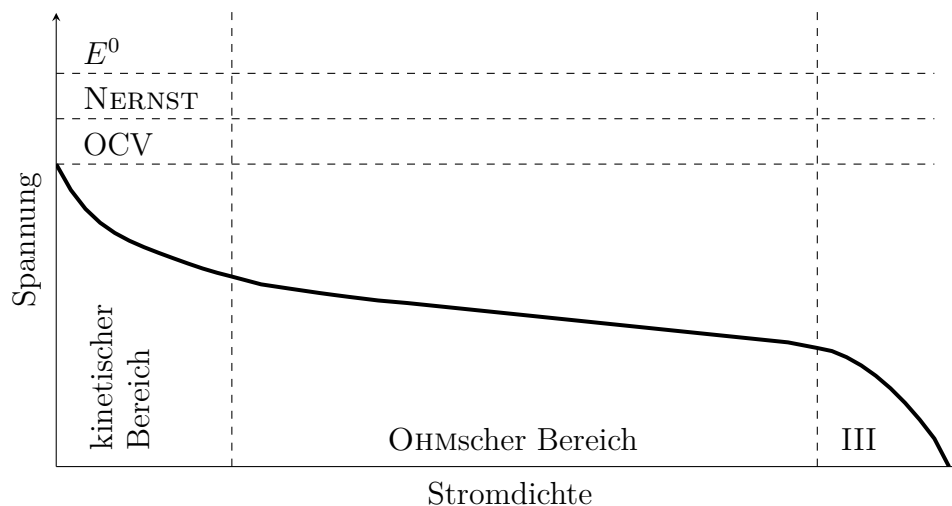


Abbildung 2.8: Charakteristischer Verlauf einer U - j -Kennlinie; der Bereich III ist der stofftransportlimitierte Bereich.

Lade- / Entladezyklen

Eine wichtige Eigenschaft von Batterien ist ihre Lebenszeit, welche charakteristisch über die maximal mögliche Zyklenanzahl wiedergegeben wird. Aber auch weitere Kenngrößen können aus Lade- / Entladezyklen ermittelt werden. Bei der Aufzeichnung von Zyklen wird unter konstanter Spannung, konstantem Strom oder auch unter konstanter Leistung die elektrochemische Zelle mehrmals gelad und wieder entladen. Im Zuge dieser Arbeit werden Zyklen unter konstanter Stromdichte vorgestellt. Ein Zyklus entspricht hierbei einem Lade- und Entladevorgang. Bei der Fahrweise mit konstanter Stromdichte werden Spannungsgrenzen jeweils für den Lade- und für den Entladeprozess als Abbruchkriterium definiert. In dieser Arbeit beträgt die Spannungsgrenze beim Ladeprozess 1,8 V und beim Entladeprozess 0,8 V. Die obere Spannungsgrenze ergibt sich bei der VFB aus der elektrochemischen Stabilität der Kohlenstoffmaterialien in der Zelle (siehe Kapitel 3.2) sowie zur Vermeidung von Nebenreaktionen, während die untere Spannungsgrenze so gewählt wird, dass der SoC-Fortschritt des Entladens vergleichbar ist mit dem des Ladens bis 1,8 V. Die beiden Ladungsgrenzen entsprechen einem SoC von ca. 10 % bei 0,8 V und 90 % bei 1,8 V.

Mit der Aufnahme von Lade- / Entladezyklen können die wesentlichen Wirkungsgrade der VFB ermittelt werden. Für einen definierten Spannungsbereich gibt der Stromwirkungsgrad CE (*Current Efficiency*, Gleichung 2.13) das Verhältnis der Entladekapazität zur Ladekapazität wieder. Der Lade- (I_c) und Entladestrom (I_d) ist hierbei jeweils betragsmäßig einzusetzen. Der CE wird beeinflusst durch Faktoren wie die Selbstentladung über Crossover-Prozesse durch den Separator, Nebenreaktionen wie die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung während des Ladevorgangs oder die Luftoxidation von V^{2+} -Ionen.

$$CE = \frac{\int I_d dt}{\int I_c dt} \quad (2.13)$$

Der Spannungswirkungsgrad VE (*Voltage Efficiency*, Gleichung 2.14) wird durch die Spannungsdifferenz zwischen dem Lade- (U_c) und Entladevorgang (U_d) bestimmt und ist vom Zellwiderstand abhängig (der VE sinkt mit zunehmendem Zellwiderstand):

$$VE = \frac{\int U_d \cdot I_d dt}{\int U_c \cdot I_c dt} \quad (2.14)$$

Der Energiewirkungsgrad EE (*Energy Efficiency*, Gleichung 2.15) ergibt sich aus dem Strom- und Spannungswirkungsgrad:

$$EE = CE \cdot VE \quad (2.15)$$

Eine weitere wichtige Größe ist die Entladetiefe DoD (*Depth of Discharge*, Gleichung 2.16), die das Verhältnis der tatsächlichen zur theoretisch möglichen Entladekapazität wiedergibt. Die maximal mögliche Kapazität berechnet sich hierbei aus dem Elektrolytvolumen V_{El} sowie der Vanadiumgesamtkonzentration c_V einer Halbzelle und der FARADAY-Konstante. Bei ungleicher Verteilung von Elektrolytvolumen und -konzentration wird der Mittelwert beider Halbzellen verwendet.

$$DoD = \frac{\int I_d dt}{V_{El} \cdot c_V \cdot F} \quad (2.16)$$

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) wird das Verhalten eines Systems bei Einwirkung eines Wechsignals (Strom oder Spannung) untersucht, um verschiedene Widerstände zu identifizieren. Im Falle der galvanostatischen EIS wird ein Stromwechsignal aufgegeben und eine Spannungsantwort erhalten, wohingegen bei der potentiostatischen EIS ein Spannungswechsignal aufgeprägt und eine Stromantwort aufgenommen wird. Bei der EIS wird meist ein breiter Frequenzbereich des sinusförmigen Eingangssignals (mit definierter Amplitude) untersucht. Die Antwort des Systems ist ebenfalls sinusförmig mit derselben Frequenz, jedoch unterschiedlicher Amplitude und verschobener Phase. Aus dem Amplitudenverhältnis und der Phasenverschiebung zwischen dem Strom- und Spannungssignal ergibt sich ein frequenzabhängiger komplexer Widerstand, die Impedanz Z . Durch die Messung eines breiten Frequenzspektrums entsteht ein Impedanzspektrum, welches die Impedanz aufgeteilt in Real- (Z_{Re}) und Imaginärteil (Z_{Im}) ergibt. Zur Darstellung der Ergebnisse kann der sogenannte Nyquist-Plot verwendet werden. Ein beispielhafter Verlauf für ein Impedanzspektrum dargestellt mit dem Nyquist-Plot ist in Abbildung 2.9 gezeigt. Die niedrigen Frequenzen geben die Impedanz rechts im Diagramm bei hohen Z_{RE} -Werten wieder. Entlang des Spektrums in Richtung geringem Realanteil steigt die aufgegebene Frequenz.

Das Spektrum kann anhand entsprechender Ersatzschaltbilder, die den physikalischen Parametern des untersuchten Systems entsprechen und den gleichen

Frequenzverlauf erzeugen, ausgewertet werden. Als Elemente im Ersatzschaltbild kommen u. a. OHMSche Widerstände, Kondensatoren und Spulen in Frage. Diese Elemente werden parallel oder in Reihe miteinander verknüpft und mathematisch beschrieben. Das in dieser Arbeit verwendete Ersatzschaltbild ist in Abbildung 2.10 zu sehen [43–45].

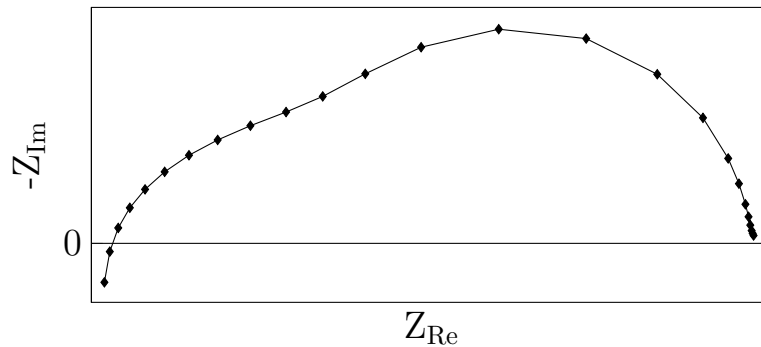


Abbildung 2.9: Beispielhafter Verlauf eines Impedanzspektrums dargestellt mit dem Nyquist-Plot.

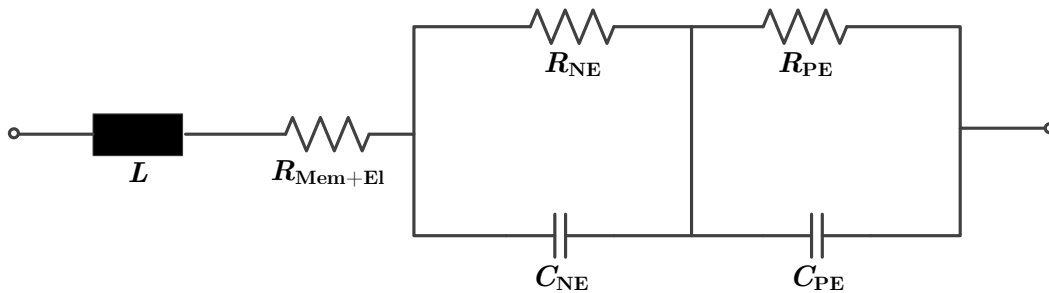


Abbildung 2.10: Elektrisches Ersatzschaltbild zur Auswertung der EIS-Spektren aus den Membranwiderstandsmessungen.

Im Nyquist-Plot (Abbildung 2.9) sind zwei sich überlappende Halbkreise zu erkennen, wobei der erste Halbkreis (bei geringeren Werten für Z_{Re}) kleiner ist. Diese beiden Halbkreise werden durch die Parallelschaltung der Kondensatoren (C_{NE} und C_{PE}) und der Ohmschen Widerständen (R_{NE} und R_{PE}) dargestellt und beschreiben die kinetischen Widerstände der jeweiligen Halbzellenreaktionen. Der OHMSche Widerstand R_{Mem+El} gibt den Widerstand der Membran, die dem

Elektrolyten ausgesetzt ist, wieder. Dieser Wert entspricht ungefähr dem Nullwert des Spektrums bei geringem Realanteil. Eine Induktivität L wird im hohen Frequenzbereich beschrieben und ergibt einen positiven Imaginäranteil. Diese wird durch Elektronik und Kabel verursacht und kann durch einen geeigneten Versuchsaufbau minimiert werden, in dem beispielsweise die stromführenden Kabel möglichst kurz sind und ineinander verdreht werden. Die Auswertung des Spektrums liefert die verschiedenen Widerstände des Systems (im Falle der VFB beispielsweise OHMsche und kinetische Widerstände, Stofftransportwiderstände und Induktivitäten hervorgerufen z. B. durch elektrische Kabel). Bei niedrigen Frequenzen dominieren Stofftransporteffekte, während bei hohen Frequenzen OHMsche Widerstände wiedergegeben werden. Eine weitere Darstellung der EIS-Auswertung ist das Bode-Diagramm, bei dem die Phasenverschiebung und der Betrag der Impedanz über die Frequenz aufgetragen werden.

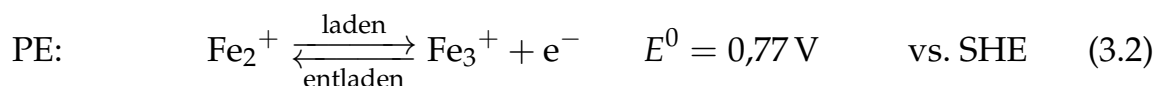
3 Stand des Wissens

In den meisten Batterien findet die chemische Reaktion an den Elektroden in Kontakt mit dem Elektrolyten statt (z. B. Blei-Säure-Batterie). Die Elektroden verändern sich hierbei beim Laden und Entladen. Im Gegensatz dazu sind die Elektroden bei einer Redox-Flow-Batterie inert und die elektrische Energie wird ausschließlich im Elektrolyten gespeichert. Dadurch ist eine Separation der Speicherkapazität (Größe der Tanks) und der Zelleistung (Größe der aktiven Fläche) möglich.

3.1 Geschichte der Redox-Flow-Batterien

Der Grundstein zur Entwicklung elektrochemischer Energiespeicherung wurde schon früh gelegt. So startete William Gilbert 1600 erste elektrochemische Untersuchungen und prägte den Begriff der Elektrizität. Die Anwendung galvanischer Prozesse wird der Menschheit sogar weit v. Chr. nachgesagt. Die Geschichte elektrochemischer Energiespeicher beginnt jedoch wesentlich später mit Arbeiten von Luigi Galvani (1789), Alessandro Volta (1800), John Frederic Daniell (1836), Georges Leclanché (1860) und vielen weiteren namenhaften Wissenschaftlern. Ende des 19. Jahrhunderts beschäftigte sich unter anderem Friedrich Marx mit einer Methode zum Speichern elektrischer Energie in Flüssigkeiten [46], die als Grundlage der heutigen Redox-Flow-Batterie gesehen werden kann. In seinem Patent von 1889 beschreibt er ein Verfahren, mit dem Metalle und Metallsalze in Gegenwart einer Säure durch Stromzufuhr oxidiert und durch einen Wechsel der Elektroden (Verwendung von Metallelektroden) durch Stromabgabe wieder reduziert werden können. Auch weitere Wissenschaftler beschäftigten sich im Anschluss mit den Grundlagen der Entwicklung von Redox-Flow-Batterien (beispielsweise Keijzer (1904) [47], Nernst (1912) [48], Grasselli (1965) [49]). Aufgrund der Energiekrise in den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts suchte die NASA nach Möglichkeiten, große Mengen an durch Windkraft- oder Solaranlagen generierter Energie speichern zu können. Dabei stieß sie auf die Redox-Flow-Batterie, da

diese eine hohe Energieeffizienz aufweist, tiefe Entladungen übersteht und eine höhere Langzeitstabilität im Vergleich zu anderen Sekundärbatterien aufweist. In dem Patent der NASA von Thaller [50] wird bereits ein System beschrieben, in dem beide Elektrolyträume von einer ionenselektiven Membran voneinander getrennt sind und an den beiden inerten Elektroden (Graphitfilze) ein gegensätzliches Potential angelegt wird. Zur Strom- und Spannungsaufgabe werden Graphitfolien verwendet. Es befindet sich in dem einen Elektrolytraum das Redoxpaar in der oxidierten und im anderen in der reduzierten Form. Die Elektrolyte werden separat in externen Tanks aufbewahrt und mittels Pumpen durch die Zelle zirkuliert. In dem Patent werden bereits Anforderungen an die Elektroden und den Elektrolyten sowie an die Membran formuliert (Elektrolytanforderungen: oxidierte und reduzierte Form müssen löslich sein; die Potentiale beider Formen müssen gewährleisten, dass die Elektrode inert bleibt; Membrananforderung: ionenselektive Diffusion, insbesondere keine Diffusion der redoxaktiven Spezies). Als Elektrolytlösungen werden in der Patentschrift Chloridsalzlösungen vorgeschlagen (für den negativen Elektrolyten: Titan, Chrom, Zinn, Vanadium, Mangan, Cerium und für den positiven Elektrolyten: Eisen, Chrom, Vanadium, Mangan, Cerium). Dabei entstehen Kationen im NE in ihrer reduzierten und im PE in ihrer oxidierten Form. Die NASA hat im Anschluss ein Eisen/Chrom-System entwickelt. Ein Nachteil der Eisen/Chrom-Redox-Flow-Batterie ist, dass das Chrom-Redoxpaar eine langsame Kinetik aufweist und es daher eines Katalysators bedarf. Außerdem ist die Leerlaufspannung mit weniger als 1,2 V und die Energiedichte des Elektrolyten von 15 Wh kg^{-1} relativ gering. Bei der Eisen/Chrom-Redox-Flow-Batterie finden die folgenden Reaktionen statt:



Die Entwicklung der Eisen/Chrom-RFB stellte die NASA nach einigen Jahren wieder ein. Ein großes Problem dieses Typs ist die Kreuzkontamination von Eisen- und Chrom-Ionen durch die Membran. Dies führt zu Wirkungsgradverlusten, Selbstentladungsreaktionen und einer irreversiblen Vergiftung der Elektrolyte, sodass die Kapazität stetig irreversibel abnimmt. Bis heute wurden viele verschiedene Redox-Systeme entwickelt, die nach ihrer aktiven Spezies und dem Lösungsmittel (anorganisch/organisch) klassifiziert werden [31].

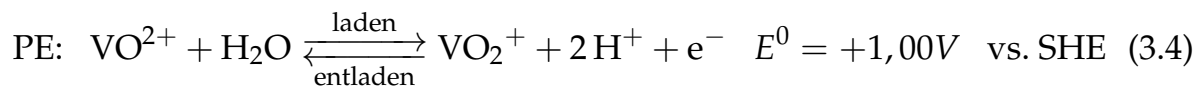
Die VFB wurde in den 1980er Jahren an der *University of New South Wales*, Australien von SKYLLAS-KAZACOS und ihrer Forschungsgruppe entwickelt [51]. Durch die Möglichkeit der Verwendung nur eines Elements als Redoxpaar in beiden Elektrolyten in den Oxidationsstufen II, III, IV und V führt die Kreuzkontamination der Vanadium-Ionen durch die Membran lediglich zur Entladung der Batterie und zu keiner irreversiblen Schädigung.

3.2 Aufbau und Funktionsweise der Vanadium-Redox-Flow-Batterie

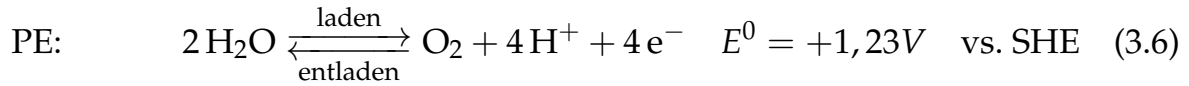
Im Falle der Vanadium-Redox-Flow-Batterie liegt Vanadium in Schwefelsäure gelöst vor. Die Schwefelsäurekonzentration beträgt typischerweise 4 mol L^{-1} , um eine möglichst hohe Elektrolytleitfähigkeit (ca. 80 S m^{-1} [42]) zu erzielen. Das Vanadium lässt sich hierbei bis zu einer Konzentration von 2 mol L^{-1} bei Raumtemperatur lösen [52]. Der Aufbau einer VFB beim Ladevorgang ist schematisch in Abbildung 1.2 dargestellt. Die VFB besteht aus einer elektrochemischen Zelle und zwei Tanks, in denen die Elektrolyte gelagert sind. Der Elektrolyt besteht aus Vanadium in den Oxidationsstufen IV (VO^{2+}) und V (VO_2^+) im PE und in den Oxidationsstufen II (V^{2+}) und III (V^{3+}) im NE. Bei Kontakt mit (Luft-) Sauerstoff oxidieren die V^{2+} -Ionen im NE [24, 25]. Um diese unerwünschte Reaktion zu verhindern, muss die VFB stets unter Luftausschluss betrieben werden (z. B. durch eine inerte Stickstoff-Umgebung). Die Elektrolyte werden jeweils kontinuierlich von den Tanks durch die poröse Elektrode gepumpt, in denen die elektrochemischen Reaktionen nach Gleichungen 3.3 und 3.4 stattfinden. Die beiden Elektroden werden durch eine meist ionenselektive Membran getrennt. Die elektrochemische Zelle besteht außerdem aus elektrisch leitenden und chemisch inerten Platten (Mono- bzw. Bipolarplatten), die optional Strömungsfelder für die Elektrolytverteilung aufweisen können. Zudem sind Stromkollektoren und Endplatten, die für die mechanische Stabilität sorgen, Bestandteil der Zelle. Um die Leistung der VFB zu erhöhen, ist eine Vergrößerung der aktiven Fläche notwendig. Dies kann über eine Vergrößerung der Zelle und durch die Parallelisierung mehrere Zellen realisiert werden. Bei der Parallelisierung werden mehrere Zellen über Bipolarplatten verbunden (diese weisen, sofern vorhanden, beidseitig Strömungsfelder auf) zu einem sogenannten Stack zusammengefügt. Die Zellen sind hierbei meistens elektrisch in Reihe und hydraulisch parallel

geschaltet.

Der Vorteil der Verwendung von Vanadium in beiden Elektrolyten liegt darin, dass eine Kreuzkontamination beider Elektrolyte lediglich zu einer Selbstentladung und zu einem Ungleichgewicht der Kapazitäten in beiden Elektrolyttanks, aber nicht zu einer dauerhaften Verminderung der Lebensdauer der Batterie führt. Die Kapazitätsverluste können beispielsweise durch (periodisches wiederholtes) Rückvermischen beider Tankinhalte wieder ausgeglichen werden.



Die reversible Zellspannung ergibt sich als Differenz beider Halbzellenpotentiale (Gleichungen 3.3 und 3.4) zu 1,26 V unter Standardbedingungen. Je nach SoC der VFB ergeben sich jedoch unterschiedliche Leerlaufspannungen. Unter Last verändert sich die Zellspannung außerdem aufgrund von Überspannungen. Bei hohen Ladungszuständen ist die Bildung von Wasserstoff an der negativen Elektrode (Gleichung 3.5) und Sauerstoff an der positiven Elektrode (3.6) möglich. In der VFB sind diese Reaktion irreversibel, da die entstehenden Gase entweichen. Da die zeitgleiche Entwicklung von Sauerstoff und Wasserstoff wegen einer möglichen Knallgasreaktion gefährlich ist, müssen entsprechende Sicherheitsvorkehrungen in der VFB getroffen werden, wie z. B. eine ausreichende Stickstoffdurchströmung und eine Sensorik, um die jeweiligen Gaskonzentrationen zu messen und ggf. Sicherheitsmaßnahmen zu ergreifen. Um beide Reaktionen möglichst zu verhindern, wird die VFB meistens lediglich bis zu einem Ladungszustand von ungefähr 90 % aufgeladen. Wenn es dennoch zu den Gasreaktionen kommt, wird hierdurch die effektive Elektrodenoberfläche durch die entstehenden Gasblasen verringert und es kommt durch diese Nebenreaktionen zu einem Ungleichgewicht der Ladungszustände. Durch die Sauerstoffentwicklung kann es zusätzlich zur Oxidation an dem Kohlenstoff der Elektrode und der Mono- bzw. Bipolarplatte kommen, was die Lebensdauer der Zelle verringert. Der Grund hierfür ist, dass sich durch die Oxidation die kinetischen Eigenschaften der Elektrode verändern, die Widerstände der Elektrode und Bipolarplatte größer werden und die Bipolarplatte durch die Korrosion porös wird.



Die VFB wird weiterhin aus Wirtschaftlichkeitsgründen im Normalfall nicht komplett entladen, sondern lediglich bis zum einem SoC von 5 % bis 10 %. Es wird somit nicht das gesamte SoC-Fenster von 0 % bis 100 % ausgenutzt, sodass die tatsächlich genutzte Kapazität typischerweise maximal 85 % der theoretisch verfügbaren Kapazität beträgt. Bei einem Kapazitätsungleichgewicht beider Halbzellen verringert sich die nutzbare Kapazität sogar weiter.

Der Temperaturbereich, in dem eine VFB betrieben werden kann, wird durch die Stabilität der V^{2+} -Ionen im unteren und der VO_2^+ -Ionen im oberen Bereich limitiert und beträgt ungefähr 5 °C bis 40 °C. In diesem Temperaturbereich sind die V^{2+} - und V^{3+} -Ionen lediglich bis zu einer Konzentration von etwa 2 mol L⁻¹ löslich. Aus diesem Grund ist die Energiedichte des Elektrolyten auf ungefähr 20 Wh kg⁻¹ bis 35 Wh kg⁻¹ begrenzt [52, 53]. Ein weiterer Nachteil des Elektrolyten sind seine hohen Kosten, welche neben der Membran (je nach verwendeter Membran) einen wesentlichen Anteil an den Gesamtkosten des Systems tragen [54].

Häufig werden mehrere Zellen in einem Zellen-Stack aneinandergereiht. Hierdurch lässt sich eine größere Leistung erzielen, um eine insgesamt höhere Spannung zu erreichen, welche elektrotechnisch besser verarbeitet werden kann. Jede einzelne Zelle besteht aus einer Anode und einer Kathode, die durch einen Separator voneinander getrennt sind (vgl. Kapitel 2.2). Zwischen den einzelnen Zellen befinden sich Bipolarplatten, die ggf. beidseitig ein Flowfield besitzen, das der gleichmäßigen Verteilung der Reaktanden sowie dem Austrag der Reaktionsprodukte dient. An der ersten und der letzten Zelle befinden sich Monopolarplatten, die ein Flowfield in der zum Elektrolyt gewandten Seite besitzen können. Die Mono- und Bipolarplatten bestehen aus einem leitfähigem Material, um einen möglichst geringen elektrischen Widerstand innerhalb der Zelle zu erreichen. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Monopolarplatten bestehen aus einem Graphit-Verbund Material (PPG86, Fa. Eisenhuth GmbH). Aufgrund der Verwendung von Kohlenstoff in der Graphit-Kristallstruktur und dem stark oxidativem Vanadium-Elektrolyten ist zur Vermeidung einer Oxidation die obere

Spannungsgrenze limitiert. An die Monopolarplatten werden die Stromkollektoren angebracht. Die VFB wird häufig entweder unter konstantem Strom oder konstanter Spannung betrieben, ein Betrieb unter gleichbleibender Leistung ist ebenfalls möglich.

Da es sich bei der VFB um eine junge Technologie handelt, gibt es noch einen großen Forschungsbedarf zur Charakterisierung, Verbesserung und Entwicklung einzelner Bestandteile (Mono-/Bipolarplatten, Elektroden, Separatoren, Elektrolyt). Weiterhin sind nicht alle Vorgänge und Zusammenhänge in der elektrochemischen Zelle bekannt, sodass auch hier ein großer Bedarf zur Erweiterung der Kenntnisse vorhanden ist [31, 55–61]. Der Separator ist dabei ein zentraler Bestandteil der Forschung. Dieser beeinflusst nicht nur maßgeblich die Leistung (CE und VE) und Zyklenstabilität der Batterie, sondern ist wegen seines hohen Preises (bei Verwendung einer IEM) ein wesentlicher Faktor für die Kommerzialisierung der VFB [54, 62–64].

3.3 Eigenschaften und Funktionsweise von Separatoren

Als Separator in der VFB werden häufig Membranen eingesetzt, die in vielen elektrochemischen Energiesystemen Anwendung finden. Prominente Beispiele sind die Chlor-Alkali-Elektrolyse, Brennstoffzellen, Batterien, aber auch andere elektrochemischen Prozessen wie die Elektrodialyse und viele mehr [36, 65–68]. Hierbei werden jeweils unterschiedliche Anforderungen an die Membran gestellt. Als Membranen können ionenselektive IEM oder auch poröse Membranen bzw. Separatoren, die nach Größenausschluss trennen, eingesetzt werden.

Der Separator in einer VFB trennt beide Halbzellen räumlich und elektrisch voneinander ab. Für den erforderlichen Ladungsausgleich durch den Elektronentransport im äußeren Stromkreislauf wandern Ionen möglichst selektiv durch den Separator in die jeweils andere Halbzelle (vgl. Kapitel 2). Ein Übertritt aktiver Spezies (*Crossover*) durch den Separator, der zu Leistungs- und Kapazitätseinbußen führt, kann jedoch nicht komplett unterbunden werden. Der Crossover beeinflusst somit maßgeblich den technisch und wirtschaftlich sinnvollen Betrieb einer VFB.

Wie gut die Leitfähigkeit und die selektive Trennung eines Separators jeweils ist, hängt unter anderem von der Konzentration der festen Ladungsgruppen

IEC (*Ion Exchange Capacity*) im Falle von IEM und der Konzentration des Elektrolyten ab. Mit Erhöhung der Elektrolytkonzentration oder der Ionenstärke der Lösung werden die Fest-Ionen abgeschirmt, was die selektive Permeabilität der IEM aufgrund des verminderten DONNAN-Ausschluss-Effekts reduziert. Weitere Einflussfaktoren sind beispielsweise das Quellverhalten, die chemische Natur der Polymermatrix (z. B. Hydrophilie) und der Durchmesser der Kanäle.

Die Hauptfunktion des Separators in der VFB besteht darin, beide Halbzellen zu trennen, sodass es zu keinem elektrischen Kurzschluss und zu keiner Vermischung beider Elektrolyte kommt. Gleichzeitig soll ein schneller Ladungstransport durch den Separator stattfinden, sodass der Stromkreis geschlossen werden kann. An den Separator werden jedoch eine Vielzahl weiterer Anforderungen gestellt [62, 69]. Die wichtigsten geforderten Eigenschaften sind hierbei:

- elektrisch isolierend
- chemische Stabilität gegenüber dem stark oxidativem Elektrolyten
- mechanische Stabilität
- Dimensionsstabilität
- geringer elektrischer Widerstand (typische Werte liegen im Bereich von $0,5 \Omega \text{ cm}^2$)
- hohe Selektivität
- geringe Kosten und gute Verfügbarkeit
- hohe Lebensdauer und Langzeitstabilität (10 - 20 Jahre [70, 71])

Je nach Anwendungsbereich der VFB kann die Gewichtung der Anforderungen an Widerstand und Selektivität variieren, da noch kein idealer Separator entwickelt wurde. Diese beiden kritischen Eigenschaften hängen hauptsächlich von der Dicke und dem Material ab [72–75]. Ist beispielsweise ein System mit möglichst hoher Leistungsabgabe gefordert, so ist ein geringer elektrischer Widerstand (nachfolgend als Membranwiderstand bezeichnet) erforderlich, was bei gleichem Material einen dünneren Separator bedeutet (beispielsweise NafionTM NR-212 mit 51 μm anstelle NafionTM N117 mit 183 μm). Ein dicker Separator hat in der Regel einen höheren Widerstand, der den Spannungswirkungsgrad und damit die Energieeffizienz senkt. Ein dünner Separator hingegen kann zu einem

größeren Vanadium-Crossover führen, der den Stromwirkungsgrad reduziert und zudem zu einem Elektrolytungleichgewicht führt [76]. Dünnere Separatoren weisen in der Regel einen besseren Energiewirkungsgrad bei höheren Stromdichten bei gleichzeitig geringeren Materialkosten auf. Jedoch ist mit sinkender Dicke eine Abnahme der mechanischen Festigkeit im Betrieb und eine erschwerte Montage der Zellen(-Stacks) verbunden [77]. Die mechanische Stabilität kann über integrierte Gewebestrukturen verbessert werden, was die aktive Oberfläche jedoch reduzieren könnte.

Ein aktuell häufig verwendeter Separator für die RFB ist die CEM Nafion™ N117 von Chemours. Diese ist chemisch stabil und weist eine gute Protonenleitfähigkeit auf. Jedoch ist die Leitfähigkeit auch für die Vanadium-Ionen hoch. Außerdem gibt es noch weitere CEM von Chemours oder auch von anderen Anbietern wie beispielsweise fumatech [78]. Neben CEM können auch AEM [66, 79–82] verwendet werden. Der Ladungsausgleich unter Last findet hierbei durch Anionen, wie beispielsweise Sulfat- oder Hydrogensulfat-Ionen, statt. Auch mikroporöse Separatoren sind in der RFB-Anwendung vielversprechende Alternativen zur IEM [83–90].

3.3.1 Experimentelle Bestimmung des Membranwiderstands

Um einen möglichst effizienten Prozess zu erreichen, müssen die Widerstände im System gering gehalten werden. In vielen Fällen hat der Membranwiderstand einen hohen Anteil am Gesamtwiderstand. Daher ist es wichtig, den Membranwiderstand möglichst gering zu halten, ohne dabei andere Einbußen wie beispielsweise einen erhöhten Crossover hinnehmen zu müssen. Der Membranwiderstand wird durch die Ionenleitfähigkeit bestimmt. Diese kann durch verschiedene Vorbehandlungsmethoden verbessert werden [91–93]. Sofern nicht anders erwähnt, werden alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Separatoren durch eine Lagerung in Schwefelsäure (1 Gew.-%) für mindestens 24 h vorbehandelt und im Anschluss vermessen.

Typische Charakterisierungsmethoden für die Ermittlung von Membranwiderständen in der Literatur sind überwiegend Messungen der elektrochemischen Impedanz in der Ebene (in-plane) und durch die Ebene (through-plane), mit der Annahme eines OHMSchen Membranwiderstands [62, 75, 79, 81, 94–98]. Bei der in-plane Messung wird der Membranwiderstand innerhalb der Membran entlang der flachen Ebene gemessen, während bei der through-plane Messung

der Widerstand durch die Membran, somit entlang der Dicke, ermittelt wird. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie wird häufig in sogenannten Leitfähigkeitszellen eingesetzt. Der Aufbau dieser Zellen entspricht meist dem des zu untersuchenden Systems, wobei die Halbzellen teilweise lediglich mit Elektrolyt gefüllt sind. Mit den Leitfähigkeitszellen wird der Widerstand der Zelle mit und ohne Membran ermittelt, um den Membranwiderstand zu bestimmen (vgl. Kapitel 3.3.1). Es ist aber auch möglich, Stromunterbrechungsmessungen oder U - j -Kennlinien zu verwenden. Bei der Analyse von U - j -Kennlinien wird der OHMSche Zellwiderstand aus dem OHMSchen Bereich in den U - j -Kennlinien bestimmt und somit Informationen über den Einfluss der Membran auf den gesamten Zellwiderstand gewonnen [68, 99]. Obwohl dies die Bestimmung des absoluten Membranwiderstands nicht ermöglicht, ist es eine einfache und schnelle Methode, Membranen miteinander zu vergleichen. Bei der Stromunterbrechungsmethode wird der OHMSche Zellenwiderstand durch abruptes Abschalten des Stroms ermittelt, was zu einer sofortigen linearen Spannungsänderung durch den OHMSchen Potentialabfall bei einem Ladestrom ($I < 0$) bzw. -anstieg beim Entladestrom ($I > 0$) führt. Der OHMSche Zellwiderstand wird als Quotient aus der unmittelbaren Spannungsänderung ΔU und des Stroms vor der Unterbrechung bestimmt [31, 100, 101]. Ein charakteristischer Spannungsverlauf ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Hierbei liegt bei $I > 0$ ein konstanter Strom I an.

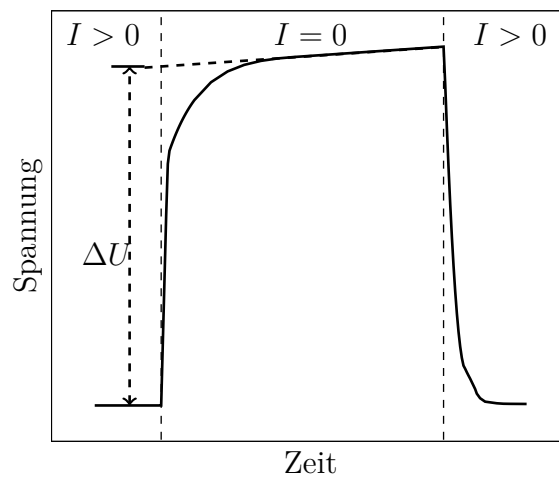


Abbildung 3.1: Charakteristischer Spannungsverlauf bei der Stromunterbrechungsmethode zur Ermittlung des OHMSchen Widerstands.

Bei der EIS-Messung wird der Membranwiderstand typischerweise als Differenz zwischen Zellen-Widerstands-Messungen mit und ohne Membran ermittelt. In weiteren Verfahren mit einer Leitfähigkeitszelle wird der Widerstand in-plane direkt durch Anlegen von Elektroden an die Membran gemessen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Widerstände einiger verschiedener Membranen unter Leerlauf- sowie Lade- und Entladebedingungen für unterschiedliche Stromdichten und Ladungszustände bestimmt (vgl. Kapitel 5.1). Der elektrische Membranwiderstand wird hierbei unter praxisnahen Bedingungen in situ durch EIS-Messungen ermittelt [102].

3.3.2 Experimentelle Bestimmung des Crossovers

Die Kreuzkontamination durch den Vanadium-Crossover vermindert zwar nicht die Lebensdauer der VFB, führt jedoch zur kontinuierlichen Selbstentladung der Batterie. Dies hat eine Reduzierung des Wirkungsgrads und der Entladetiefe zur Folge. Aktuelle Untersuchungen zeigen, dass die Ionen je nach Konzentration und Ladungszustand des Elektrolyten sowie Art des Separators unterschiedlich schnell diffundieren [75, 103–106]. Dieser unsymmetrische Crossover führt zu einer Akkumulation an Vanadiumspezies in der einen und zu einer Verminderung in der anderen Halbzelle. Weiterhin findet hierdurch eine Verschiebung der Wertigkeit innerhalb beider Halbzellen zur geladenen bzw. entladenen Spezies statt. Dies führt insgesamt zu einer kontinuierlichen Kapazitätsminderung der VFB. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Vanadium-Ionen mit unterschiedlichen Oxidationszuständen unterscheidet sich vermutlich aufgrund verschiedener Größen und Ladungen. Eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst hierbei den Diffusionsprozess, darunter das DONNAN-Potential und die Selektivität des Separators. Außerdem führt eine Wasserbewegung durch den Separator zu Konzentrations- und Füllstandsänderungen in den Halbzellen. Das Wasser wird vor allem mit den sich durch den Separator bewegendenden Ionen (H_3O^+ , SO_4^{2-} , HSO_4^- , V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} , VO_2^+) in Form einer Hydrathülle transportiert. Aufgrund der osmotischen Druckdifferenz zwischen beiden Halbzellen findet ein zusätzlicher Wassertransport statt [17].

Die experimentellen Untersuchungen zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten der Vanadium-Ionen werden häufig mit einer Dialyse-Zelle durchgeführt [81, 107–109]. In diesem Versuchsaufbau gibt es eine Anreicherungszone (*enrichment cell*) und eine Abreicherungszone (*depletion cell*). Die Anreicherungszone ist beispiels-

weise mit Schwefelsäure einer bestimmten Konzentration (z. B. 2 mol L^{-1}) und einem Salz wie MgSO_4 (z. B. 1 mol L^{-1}) gefüllt, während die Abreicherungszone aus einer Lösung aus Schwefelsäure (die Sulfatkonzentration ist auf beiden Seiten die gleiche) und Vanadium-Ionen einer gewissen Oxidationsstufe (II, III, IV oder V) besteht. Ein Separator trennt die beiden Zellen räumlich voneinander ab. Die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten wird für jede Oxidationsstufe der Vanadium-Ionen separat durchgeführt. Dabei ist die Vanadiumkonzentration (z. B. 1 mol L^{-1}) immer identisch. Für jedes Vanadium-Ion, das in die Anreicherungszone diffundiert, wandern bei CEM H_3O^+ -Ionen in die entgegengesetzte Richtung infolge des Ladungsausgleichs. Der Versuch ist beendet, sobald in beiden Zellen jeweils die gleiche Vanadium- und Oxoniumkonzentration vorliegt. Das Diffusionsverhalten wird durch die Konzentrationszunahme der Vanadium-Ionen in der Anreicherungszone in Abhängigkeit von der Zeit beschrieben. Die Diffusionskoeffizienten können anschließend mittels der MAXWELL-STEFAN-Gleichung ermittelt werden [110]. Das Diffusionsverhalten der Vanadium-Ionen in einer VFB kann jedoch von dem mit der Dialyse-Zelle ermittelten Verhalten abweichen, da mit diesem Verfahren die Diffusionskoeffizienten nicht unter real auftretenden Betriebsbedingungen ermittelt werden. Um ein genaueres Diffusionsverhalten zu bestimmen, ist es daher sinnvoll, den Crossover der Vanadium-Ionen unter realen Verhältnissen zu untersuchen. Die in dieser Arbeit beschriebene Methode verwendet Elektrolytlösungen, die aus einer betriebenen VFB (siehe Kapitel 7.1) entnommen werden und somit das Diffusionsverhalten im stromlosen Zustand unter möglichst realen Bedingungen darstellt. Das genaue Verfahren wird in Kapitel 5.2 vorgestellt.

Außerdem gibt es in der Literatur wenige Studien, die den Crossover während Lade- / Entladezyklen experimentell untersuchen [27, 28, 111]. Für den Crossover im Betrieb werden vor allem mathematische Modelle entwickelt (vgl. Kapitel 3.3.3), die häufig jedoch nicht ausreichend mit Messungen validiert werden.

3.3.3 Modellierung von Crossover-Prozessen

Für einen sinnvollen Betrieb der VFB ist die Kenntnis der Crossover-Vorgänge ein elementarer Faktor. Ist es dem Hersteller bzw. dem Betreiber möglich, die Crossover-Vorgänge zu beschreiben, können Gegenmaßnahmen für die Aufrechterhaltung der Kapazität im Langzeitbetrieb durch geeignete Ausgleichsmethoden, sofern notwendig, geplant und somit möglichst effizient ausgeführt werden. Hierfür ist die Entwicklung von mathematischen Modellen, die in ein Prozessleittechnik-System (PLT) integriert werden können, notwendig. Im Fokus der Forschung stehen detaillierte Modellentwicklungen zur Beschreibung des Crossovers [19, 112–116].

Tang et al. [112] entwickelten ein dynamisches Modell zur Berechnung des Zellpotentials, um den Kapazitätsverlust durch Diffusion der vier Vanadium-Ionen in einer VFB für drei verschiedene Membranen zu simulieren. Der Diffusionsprozess wird hierbei mithilfe von Diffusionskoeffizienten aus der Literatur beschrieben und das Potential mit einer modifizierten NERNST-Gleichung berechnet. Dabei werden bis zu 200 Lade- / Entladezyklen für einen Potential-Bereich von 1,1 V für den Entladevorgang bis 1,7 V für den Ladevorgang simuliert. Für die Simulation wird davon ausgegangen, dass Temperatur, Zellwiderstand und Tankvolumen konstant sind. Trotz der ausschließlichen Betrachtung des Diffusionsprozesses kann bereits ein signifikanter Kapazitätsverlust beobachtet werden. Die Annahme einer konstanten Temperatur ist für den normalen Betrieb einer VFB in der Regel gerechtfertigt. Ist mit Temperaturschwankungen zu rechnen, müssen diese Berücksichtigung finden, da die Temperatur einen Einfluss auf den Diffusionsprozess hat [117].

Skyllas-Kazacos und Goh [113] untersuchten den Einfluss von Strom- und Stoffübergangskoeffizienten auf den Diffusionsprozess und die Langzeiteffizienz der VFB mit einem Modell, das auf Massenbilanzen der aktiven Spezies basiert. Das Modell prognostiziert, dass nach einer bestimmten Anzahl von Zyklen eine stationäre Vanadium-Ionenkonzentration in beiden Halbzellen erreicht wird. Won et al. [118] untersuchten den Diffusions- und Migrationsprozess mit einem dynamischen 3D-Modell. Die Crossover-Ströme werden hierbei mithilfe der NERNST-PLANCK-Gleichung (Gleichung 3.7, diese Gleichung ist eine detaillierte Form der in Gleichung 2.12 gezeigten Formel) berechnet. Die Ergebnisse zeigen die Kapazitätsverluste durch den Crossover einer frischen und einer degradierten Membran unter der Annahme, dass der Crossover-Strom jedes Vanadium-Ions

durch die Membran zehnmal höher ist als bei frischen Membranen. Mit dieser Annahme verringert sich der Stromwirkungsgrad um 6 % auf ca. 91 % für eine Nafion™-Membran N117. Ein dynamisches Modell, das die drei verschiedenen Transportprozesse durch die Membran (Diffusion, Migration und Konvektion) beschreibt, wurde u. a. von Darling et al. (null-dimensional) [116], Boettcher et al. (null-dimensional) [115] und Knehr et al. (zwei-dimensional) [19] mithilfe der NERNST-PLANCK-Gleichung (Gleichung 3.7) entwickelt.

$$\dot{n}_i^{\text{Mem}} = -D_i^{\text{Mem}} \cdot \frac{c_{i,\text{NE}} - c_{i,\text{PE}}}{\delta_{\text{diff}}} - z_i \cdot \frac{D_i^{\text{Mem}}}{R \cdot T} \cdot c_i \cdot F \cdot \frac{\phi_{\text{NE}}^{\text{Mem}} - \phi_{\text{PE}}^{\text{Mem}}}{\delta_{\text{diff}}} + v_y \cdot c_i \quad (3.7)$$

Der erste Term beschreibt die Crossover-Ströme durch Diffusion mittels der Diffusionskoeffizienten D_i^{Mem} und ist an das Erste FICKsche-Gesetz angelehnt, welches ein lineares Konzentrationsprofil entlang der Diffusionslänge δ_{diff} annimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Separatordicke als Diffusionslänge angenommen. Dieser Länge kann die Diffusionsschicht entlang des Separators zum Kern der Elektrolyten hinzugefügt werden [19, 115]. Der zweite Term beschreibt die Migration und der dritte Term die Konvektion. Es ist hierbei zu erkennen, dass der Migrationsanteil mit Hilfe der Diffusionskoeffizienten D_i^{Mem} berechnet wird. Um diese Gleichung anwenden zu können, müssen viele Parameter verwendet werden, wie beispielsweise die Grenzschichtdicke δ_{BL} zwischen dem Separator und dem Kern-Elektrolyten, um die Diffusionslänge δ_{diff} zu bestimmen. Eine schematische Darstellung der am Separator vorliegenden Gradienten ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Je nach im Modell getroffenen Annahmen können die Verläufe eine andere Form annehmen. Die Berechnung aller in der NERNST-PLANCK-Gleichung verwendeten Größen wird nicht im Detail vorgestellt, da die in dieser Arbeit verwendete Gleichung in einer vereinfachten Form zur Minimierung der Anzahl unbekannter Größen angewandt wird (vgl. Kapitel 6).

Die Entwicklung detaillierter Modelle ist wichtig für das System-Verständnis, jedoch nicht praktikabel für die Implementierung in ein PLT-System. Aus diesem Grund werden zunehmend vereinfachte Modell entwickelt, die einen guten Kompromiss zwischen Genauigkeit und Modellkomplexität darstellen [29, 112, 119–121]. Wei et al. [120] entwickelten ein Ersatzschaltbild-Modell, das die Zelle durch eine elektrische Schaltung mit Kondensatoren und Widerständen simuliert. Dieser Ansatz soll der Echtzeitüberwachung von Kapazitätsverlusten dienen. Die Modellierung der VFB mit Ersatzschaltungen hat Vorteile und Grenzen. Auf

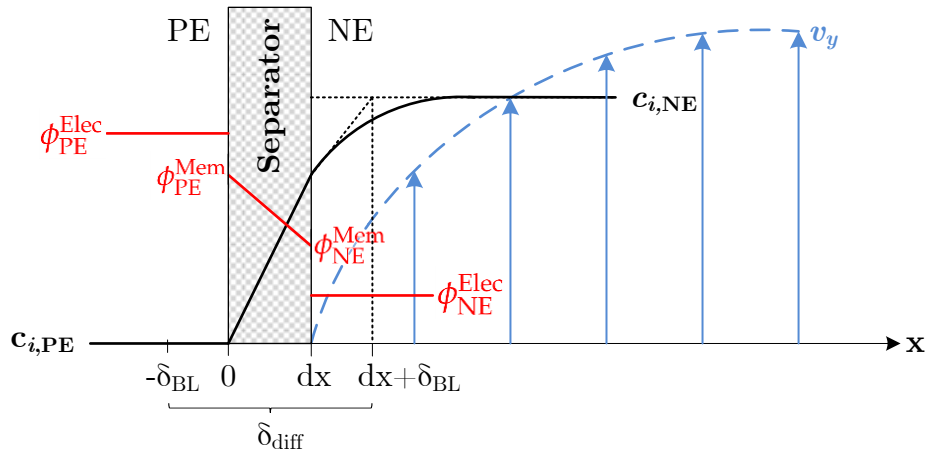


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Gradienten am Separator.

der einen Seite sind diese Modelle in der Lage, die Dynamik der VFB zu erfassen, während sie gleichzeitig einfach sind und keine umfangreichen Berechnungen erfordern, sodass sie für regelungstechnische Anwendungen eingesetzt werden können. Andererseits spiegeln Ersatzschaltmodelle nicht die Details der internen Prozesse in der Zelle wider. Daher erfordert die Anwendung dieser Modelle zur Simulation realer Systeme eine Vielzahl von Messdaten und ausgereifte Optimierungsverfahren, um das Modell entsprechend den Spezifikationen des Systems und seiner Betriebsbedingungen zu optimieren. Im Gegensatz dazu sind numerische Modelle umfassendere Werkzeuge, da sie auf der Modellierung physikalischer Prozesse basieren und daher an jedes System angepasst werden können, indem lediglich die Koeffizienten für die physikalischen Eigenschaften von Zellkomponenten geändert werden.

3.4 Kapazitätsausgleichsstrategien

Je nachdem, welche Membran in der VFB verwendet wird, gibt es unterschiedliche Methoden zur Regeneration der durch Nebenreaktionen oder Crossover reduzierten Kapazität [20]. Um eine möglichst hohe Kapazität erreichen zu können, sollte die gemittelte Oxidationszahl des Elektrolyten im NE und PE jeweils 3,5 betragen. Dies ist beim Ausgangselektrolyten der Fall (äquimolare Mischung aus V^{3+} und VO^{2+}). Finden Nebenreaktionen statt, entweichen Sauerstoff oder Wasserstoff und das Ladungsgleichgewicht verschiebt sich, sodass die gemittelte Oxidationszahl nicht mehr 3,5 entspricht. Durch Zugabe von Oxidations- oder Reduktionsmitteln lässt sich der Ausgangszustand jedoch wieder herstel-

len. So können im NE die V^{2+} -Ionen durch die Zugabe von (atmosphärischem) Sauerstoff oxidiert werden [25]. Die Reduktion der VO_2^+ -Ionen im PE kann beispielsweise durch die Zugabe von Oxalsäure oder Ethanol erfolgen [122, 123]. Bei Verwendung dieser Reduktionsmittel entstehen als Nebenprodukte CO_2 und H_2O . Das CO_2 wird hierbei durch die Stickstoffspülung ausgetragen, während das entstehende Wasser lediglich eine leichte Verringerung der Vanadiumkonzentration zur Folge hat. Das Ladungsgleichgewicht kann somit durch den Zusatz von Reduktions- oder Oxidationsmitteln ohne weitreichende Veränderungen im Elektrolyten wieder hergestellt werden. Jedoch findet bei der Zugabe von Reduktions- oder Oxidationsmitteln jeweils eine Entladung des Elektrolyten statt. Ein Ladungsausgleich ist somit immer auch mit momentanen Verlusten behaftet. Eine weitere Methode zur Regeneration der Kapazität, bei der in der NE-Halbzelle entstehende Wasserstoff zur PE-Halbzelle geleitet wird und dort mit den VO_2^+ -Ionen reagiert, untersuchten Whitehead und Harrer [124]. Der Anlass dieser Untersuchung war es, das nutzbare SoC-Fenster zu erhöhen, ohne zusätzliche Kapazitätsverluste zu verursachen. Mit ihrer Arbeit können sie zeigen, dass diese Methode prinzipiell geeignet ist, allerdings sind aufgrund der langsamen Reaktion Katalysatoren (Pt-Ru) erforderlich. Dies hat weitere Anforderungen an die VFB bezüglich Sicherheit und Stabilität zur Folge. Können Nebenreaktionen ausgeschlossen werden, findet dennoch eine Kapazitätsabnahme durch den Vanadium-Crossover statt. Die gemittelte Oxidationszahl des Elektrolyten bleibt hierbei jedoch bei 3,5. Um in diesem Fall einen möglichst effizienten Betrieb zu realisieren, sind weitere Maßnahmen zum Kapazitätsausgleich ohne den Einsatz von Oxidations- oder Reduktionsmitteln möglich. So können beispielsweise in einem Zellen-Stack unterschiedliche Membranen verwendet werden, die ein konträres Crossover-Verhalten aufweisen. Bei Einsatz mehrerer Stacks mit einer zentralen Elektrolyt-Versorgung ist es außerdem denkbar, in den einzelnen Stacks zwar gleiche, im gesamten System jedoch verschiedene Membranen einzubauen. Als Kombination würden sich beispielsweise CEM und AEM eignen. Aufgrund gegensätzlicher Ladungsgruppen als Fest-Ionen weisen diese entsprechend unterschiedliche Transportvorgänge durch die Membran auf [16, 103, 125–131]. Das jeweilige Crossover-Verhalten muss hierfür genau untersucht werden, sodass eine sinnvolle Verteilung der gewählten CEM und AEM im System ermittelt werden kann, denn auch unter den CEM oder AEM gibt es deutliche Unterschiede bezüglich des Crossoverhaltens aufgrund der Dicke und Zusammensetzung [76, 128]. Eine Kombination der CEM Nafion™

N117 und der AEM FAP450 von fumatech in einem Stack untersuchten Bhattarai et al. [131]. Es zeigt sich in ihren Untersuchungen, dass eine langsamere Entnahme der Entladetiefe bei Verwendung der Kombination aus beiden Membranen als bei Einsatz lediglich einer der beiden Membranen resultiert. Eine weitere Methode, den Kapazitätsverlust ohne Eingriff in den Betrieb zu minimieren, stellt die Verwendung unterschiedlicher Tankgrößen dar. Bei Einsatz der NafionTM-Membran N117 findet ein Elektrolyttransport in Richtung PE statt. Park et al. haben aus diesem Grund unterschiedliche Verhältnisse beider Tankvolumina und deren Einfluss auf den Betrieb (DoD, CE, VE, EE, Vanadium-Konzentration, Kapazität, durchschnittliche Wertigkeit beider Elektrolyte, Energiedichte) untersucht [132]. Es stellt sich heraus, dass bei einer Verkleinerung des positiven Elektrolytspeichertanks (PT) um 25 % die besten Ergebnisse resultieren, wobei die Energiedichte um 60 % erhöht werden kann.

Die VFB bietet außerdem den großen Vorteil, dass sich in beiden Elektrolyten (NE und PE) Vanadium als aktive Spezies gelöst in Schwefelsäure befindet. Dies ermöglicht unter anderem den Wechsel des elektrischen Potentials, sodass die VFB zu einem SoC von weniger als 0 % entladen werden kann und die Polaritäten gewechselt werden können. Rudolph et al. stellen fest, dass der Widerstand der negativen Elektrode durch eine Passivierung mit zunehmender Zeit ansteigt. Ein Wechsel der Polarität für eine definierte Zeit (bis zum Erreichen eines Ladungszustands wie z. B. –50 % oder für mehrere Zyklen) verringert diesen Widerstand wieder [99]. Dies erhöht gleichzeitig die Kapazität der VFB, da wieder länger gelad und entladen werden kann. Ein bekanntes und häufig verwendetes Verfahren zur Regeneration der Kapazität ist das Vermischen beider Elektrolyte (*Remixing*), das periodisch wiederholend stattfinden kann. Hierbei können beide Tankinhalte in einem weiteren Tank miteinander vermischt und anschließend wieder in separate Tanks gepumpt werden oder das Durchmischen erfolgt durch mehrmaliges Umpumpen der Elektrolyte zwischen beiden Tanks. Beide Optionen sind in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt.

Durch die Vermischung beider Tankinhalte erleidet die Batterie keinen Schaden. Sofern es während des Betriebs zu keinen Nebenreaktionen (Entwicklung von H₂ oder O₂) oder Elektrolytverlusten durch Undichtigkeiten kommt, resultiert ein Elektrolyt mit einer äquimolaren Zusammensetzung aus V³⁺ und VO²⁺ und somit einem Ladungszustand von –50 %. Dieser Elektrolyt wird im Anschluss gleichmäßig auf die beiden Tanks verteilt. Links in Abbildung 3.3 ist der Mischvorgang mit einem separaten Tank zu sehen. Dabei wird der Elektrolyt jeweils in

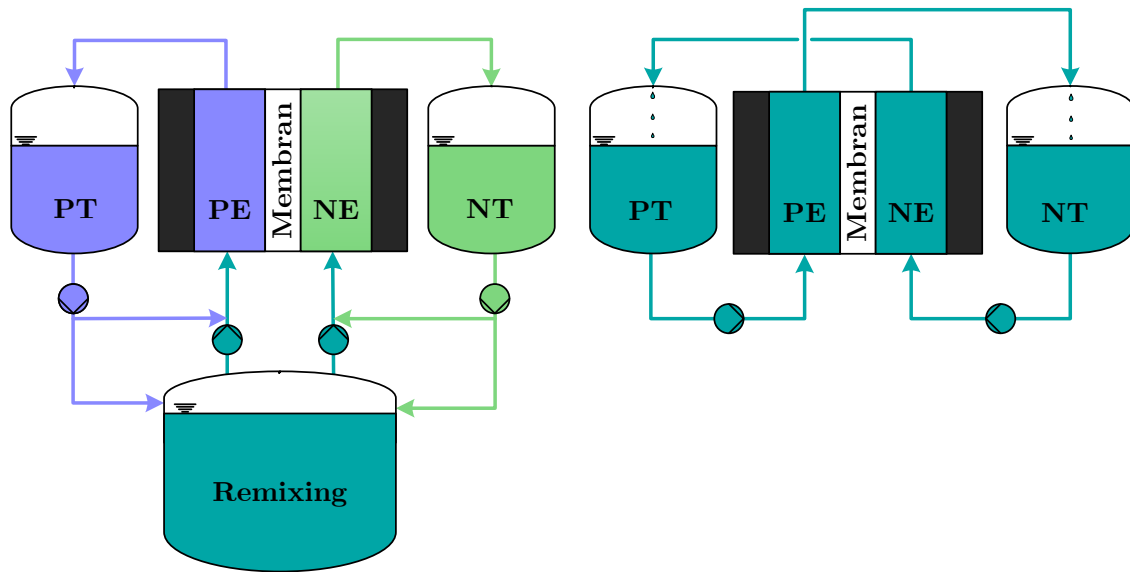


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Remixing-Vorgangs mit separatem Tank (links) und durch mehrmaliges Umpumpen zwischen NT und PT (rechts).

den Tank „Remixing“ gepumpt. Wenn beide Tanks entleert sind, wird der Betrieb von diesem Tank ausgehend gestartet und der Elektrolyt wird anschließend wieder von den Tanks durch die Zellen zirkuliert. Das mehrmalige Umpumpen ist rechts zu sehen. Hierbei wird der Elektrolyt von den Halbzellen in den jeweils anderen Elektrolyttank (PE in den negativen Elektrolytspeichertank (NT), NE in PT) und von dort in die eigene Halbzelle gefördert. Zhang et al. [27] untersuchten für unterschiedliche Stromdichten ($0,8 \text{ kA m}^{-2}$ und $1,6 \text{ kA m}^{-2}$) und Mindestentladetiefen den Effekt des Remixings auf den Batteriebetrieb. Dabei werden bei einer vorgegebenen Entladetiefereduktion (50 % und 75 % des DoD-Wertes nach dem ersten Entladevorgang) beide Elektrolyttankinhalte vermischt und anschließend wieder aufgeteilt. Durch das Remixing ist der Betrieb der Batterie länger mit höheren Kapazitäten möglich. So kann mit ihrem Messaufbau bei einem Mischvorgang bei Unterschreitung einer DoD-Reduktion auf 75 % und einer Stromdichte von $1,6 \text{ kA m}^{-2}$ die Zyklenzahl von 145 auf 598 erhöht werden. Als Abbruchkriterium gilt hierbei, dass die Entladekapazität des ersten Zyklus nach dem Remixing-Vorgangs kleiner ist als die des vorherigen Entladevorgangs vor dem Vermischen. Bei dem von Zhang et al. verwendeten Versuchsaufbau kommt es zu Nebenreaktionen und zum Lufteintritt in die VFB, sodass die Kapazität durch das Remixing nicht komplett regeneriert wird. Corcuera und Skyllas-Kazacos [133] untersuchten aus diesem Grund die Kombination des kom-

pletten Vermischens mit der Zugabe chemischer Zusätze (Oxalsäure, Methanol und Ethanol) als Kapazitätsausgleichsmethode. Hierfür wird zuerst der Effekt des Remixings für den Fall, dass viele Nebenreaktionen durch Sauerstoffeintrag und ein Überladen stattfinden, analysiert. Der Vanadium-Crossover spielt hierbei bezüglich der Kapazitätsverluste eine untergeordnete Rolle. In dem von ihnen untersuchten System bringt bereits der dritte Remixing-Vorgang keine Erhöhung der Kapazität. Erst durch Zugabe der Reduktionsmittel in den PE kann die Kapazität wieder komplett regeneriert werden. Es ist beim Remixing-Vorgang zu beachten, dass sowohl der Mischvorgang in einem separaten Tank als auch zwischen den beiden im Betrieb befindlichen Tanks eine Stillstandszeit der Batterie verursacht. Ferner kann der VFB die aufgebrachte Energie, um das System von einem SoC von -50% auf einen SoC von 0% zu laden, nicht (thermodynamisch sinnvoll) durch Entladen wieder entnommen werden.

Neben dem kompletten Vermischen beider Tankinhalte ist ein teilweises Vermischen der Elektrolyte zwischen den Halbzellen möglich, beispielsweise in Form eines definierten Elektrolyt-Überlaufs (ggf. mit vorherigem Laden/Entladen), einer Verbindung zwischen beiden Tanks oder einer Elektrolytverschiebung innerhalb der Zelle [26, 28, 29, 134–136]. Bhattarai et al. untersuchten einen automatisierten Kapazitätsausgleich bei Verwendung der AEM Fumasep FAP 450 von fumatech, bei dem keine aktive Regelung stattfindet [136]. Sie verbanden beide Tanks (jeweils 10 L) mit einem hydraulischen Shunt in Form eines langen schmalen Schlauchs (Durchmesser: 2 mm, Länge: 2 m). Die Durchführung dieses automatisierten Ausgleichs führt zu einem nahezu vollständigen Erhalt von SoC und Kapazität. Wang et al. realisierten einen Überlauf, in dem zwischen den Tanks ein definierter Füllstand erreicht werden muss, bevor ein Überlauf stattfindet [28]. Der Einfluss vier unterschiedlicher Fälle auf Wirkungsgrade, Tankvolumina, Entladetiefe und Betriebsdauer wird für zwei unterschiedliche Stromdichten analysiert. Dabei untersuchen die Autoren die Auswirkungen auf den Betrieb ohne Überlauf sowie mit einem Überlauf vom PT in den NT, wenn 10% , 20% oder 30% des Anfangsvolumen überschritten werden. Die Lebensdauer endet, wenn ein DoD von 45% erreicht wird. Die Ergebnisse zeigen, dass die Kapazität deutlich langsamer sinkt und die Lebensdauer durch den Elektrolyt-Überlauf wesentlich verlängert wird. Insbesondere die CE-, VE- und EE-Werte der vier untersuchten Fälle sind nahezu stabil, was bedeutet, dass der Elektrolyt-Überlauf wenig Einfluss auf den Langzeitbetrieb der VFB hat. Lediglich beim VE ist eine Abnahme bei der geringeren Stromdichte ($0,8 \text{ kA m}^{-2}$) zu beobachten.

Bei der größeren Stromdichte ($1,6 \text{ kA m}^{-2}$) sind kaum Unterschiede zu erkennen. Die Autoren zeigen, dass trotz einer Anreicherung von VO_2^+ im PE und einer möglichen Beschleunigung der Abnahme der Entladekapazität nach vielen Zyklen, die Lebensdauer einer VFB mit Überlauf deutlich verlängert werden kann (von 206 Zyklen auf 466 Zyklen bei $1,6 \text{ kA m}^{-2}$ und einem Elektrolyt-Überlauf bei 20 % über Anfangsvolumen).

Bei Einsatz eines porösen Separators gibt es außerdem die Möglichkeit, die Kapazität durch eine Kontrolle der hydraulischen Konvektion aufrechtzuerhalten [41, 137–140]. Einerseits kann ein intelligenter Betrieb der VFB den Crossover durch den Separator reduzieren, indem der Druckgradient an dem Separator möglichst gering gehalten wird. Andererseits können Maßnahmen getroffen werden, um die durch den Crossover verursachten Konzentrationsverschiebungen durch Änderung der Prozessbedingungen auszugleichen (beispielsweise Druck- oder Volumenstromregulierungen). So untersuchten Li et al. [137] eine Regulierung des Crossovers über eine Überwachung der hydraulischen Druckdifferenz vor und hinter der elektrochemischen Zelle und einer Steuerung dieser, indem sie den Gasdruck in PT und NT einstellen. Durch die Regulierung der Gasdrücke in den Elektrolyttanks gelingt es ihnen, die Kapazitäten über den Zyklus zu stabilisieren. Für eine einzelne Zelle stellt dies somit eine einfache Methode dar, die hydraulische Konvektion zu kontrollieren. Jedoch ist das Beaufschlagen mit Stickstoff oder das Vakuumziehen zur Druckverringerung der Tanks für größere Systeme sehr aufwendig, zumal eine Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist, dass in allen Zellen die gleiche Druckdifferenz vorherrscht. In dem Patent WO 2014/032010 A1 [138] werden ausführlich Methoden, Messgeräte und Bauteile in einer RFB beschrieben, um den Crossover durch die Membran zu beeinflussen. Es werden vor allem die Prozessparameter Druck und Volumenstrom in separaten Elektrolytströmen ausgeglichen. Weiterhin werden die Optionen einer Druck- und Volumenstrommessung vor und nach der Zelle/dem Zellenstack diskutiert, um auf ein Ungleichgewicht durch Einsetzen von Pumpen oder anderen strömungskontrollierenden Einbauten zu reagieren. Hierbei kann der Druck auf einer Seite durch eine Volumenstromerhöhung/-erniedrigung oder durch weitere Einbauten vor oder nach der Zelle/dem Zellenstack erhöht oder vermindert werden. Es wird außerdem angegeben, dass durch Anwenden der Maßnahmen zur Korrektur oder Verminderung des Crossovers ein Langzeitbetrieb der RFB ermöglicht werden kann. Durch den hierbei möglicherweise erzwungenen Crossover wird der Stromwirkungsgrad jedoch verringert.

4 Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit werden die Kapazitätsverluste durch den Vanadium-Crossover für zwei unterschiedliche Separator-Materialien untersucht: für die CEM Nafion™ N117 von Chemours und den porösen Separator FF40 von Amer-Sil. Hierbei werden jeweils verschiedene Methoden untersucht, den Kapazitätsverlust wieder auszugleichen. Im Falle der N117-Membran findet eine theoretische Betrachtung mithilfe der Entwicklung eines mathematischen Modells statt, während beim Amer-Sil-Separator experimentell Möglichkeiten untersucht werden. Nachfolgend werden zuerst die Modellentwicklung sowie die aus dem Modell resultierenden Ergebnisse für die CEM beschrieben, bevor die experimentelle Herangehensweise und Ergebnisse zur Untersuchung des porösen Separators vorgestellt werden. Ein Vergleich beider Materialien und Ausgleichsmethoden ist in Kapitel 9 zu finden.

Für die mathematische Modellentwicklung werden einige den Separator charakterisierende Parameter benötigt. Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit zwei grundlegende Parameter, der elektrische Widerstand sowie die Vanadium-Diffusionskoeffizienten, experimentell ermittelt. Für beide Messmethoden wird jeweils ein möglichst betriebsnaher Versuchsaufbau verwendet. Es werden nicht nur die erforderlichen Parameter für die Nafion™-Membran N117 ermittelt, sondern es findet eine weitere Untersuchung verschiedener Separatoren statt. Dies dient zum einen der Plausibilisierung der Messmethode und zum anderen zur weiteren Charakterisierung der VFB zum Verständnis der Vorgänge im Separator. Bei der Messung elektrischer Separator-Widerstände werden eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien charakterisiert: CEM, AEM, poröse Separatoren und ein zweilagiger Separator, bestehend aus einer CEM-Lage und einer porösen Schicht. Die Widerstände werden bei unterschiedlichen Stromdichten und teilweise bei verschiedenen Ladungszuständen ermittelt. Ebenso wird durch Wiederholung der Messungen unter gleichen Bedingungen die Entwicklung des Widerstands über die Zeit untersucht. Die Messmethode und Ergebnisse werden in Kapitel 5.1 beschrieben. Die Vanadium-Diffusionskoeffizienten werden für zwei

NafionTM-Membranen unterschiedlicher Dicke (NR-212 und N117) bestimmt. Die experimentelle Untersuchung ist in Kapitel 5.2 zu finden. Diese Koeffizienten werden im Modell zur Beschreibung der Diffusion und Migration verwendet. Der elektrische Widerstand dient zur Ermittlung des am Separator anliegenden Potentialunterschieds, der als treibende Kraft für Migration und Elektroosmose wirkt. In Kapitel 6 werden die Annahmen, mit denen das Modell entwickelt wird, beschrieben. Das Modell entspricht dem Aufbau einer klassischen VFB. Dieses Kapitel enthält außerdem bereits die mathematische Beschreibung der später implementierten Kapazitätsausgleichsmethode. Die Modellvalidierung wird in Kapitel 7.2 dargestellt. Zur Validierung werden eigene Messungen an einem Prüfstand verwendet. Daher wird zuerst der Aufbau des Prüfstands und der verwendeten Zellen vorgestellt. Mit dem validierten Modell wird anschließend ein Elektrolyt-Überlauf vom positiven in den negativen Elektrolytspeichertank als Methode zum Kapazitätsausgleich untersucht. Es wird der Einfluss unterschiedlicher Überlaufraten auf die Kapazität, den Stromwirkungsgrad und die Elektrolytstabilität analysiert.

Die Herausforderung bei Einsatz poröser Separatoren besteht darin, dass diese für den erforderlichen Stromschluss ionenleitfähig sein müssen. Bei Verwendung eines wässrigen Elektrolyten ist daher die Einbringung hydrophiler Bestandteile in das sonst hydrophobe Polymergerüst notwendig. Aus diesem Grund wird der in dieser Arbeit verwendete Separator vorerst auf seine Funktions- und Leistungsfähigkeit untersucht. Im Anschluss wird durch Änderungen der Prozessführung eine weitere Kapazitätsausgleichsmethode analysiert, denn insbesondere beim Einsatz poröser Separatoren in einer VFB kommt es zum Vanadium-Crossover und zu einer Abnahme der Kapazität. Aufgrund seiner porösen Struktur ist beim Separator durch Änderungen des Drucks innerhalb der Halbzellen die Crossover-Richtung der hydraulischen Konvektion beeinflussbar. Dies ist zwar auch bei IEM denkbar, jedoch sind diese hydraulisch deutlich dichter als poröse Separatoren, sodass im Zuge dieser Arbeit die Methode ausschließlich für einen poröseren Separator experimentell untersucht wird. In dieser Arbeit wird somit für zwei unterschiedliche Materialien jeweils die Ausgleichsmethode untersucht, die im laufenden Betrieb ohne Zusatz von Reduktions- oder Oxidationsmitteln eine umsetzbare und effektive Lösung bietet.

5 Experimentelle Bestimmung grundlegender Parameter für Separatoren

Entscheidende Materialeigenschaften der Membran bzw. des Separators sind, neben der notwendigen Voraussetzung einer chemischen und mechanischen Stabilität, der elektrische Widerstand und die Ionenselektivität (vgl. Kapitel 3.3). Der Ionentransport durch die Membran, der diese beiden Größen bestimmt, schließt den elektrischen Stromkreis und bewirkt somit die Funktionsfähigkeit der Batterie. Diese beiden Eigenschaften bestimmen maßgeblich die Spannungseffizienz (geringstmöglicher elektrischer Widerstand bzw. höchstmögliche Ionenleitfähigkeit) und die Stromeffizienz (möglichst geringe Permeation der aktiven Spezies und keine Nebenreaktionen). In den folgenden beiden Kapiteln 5.1 und 5.2 werden daher die zur Untersuchung dieser Eigenschaften verwendeten Messmethoden und Ergebnisse vorgestellt. Der für diese Arbeiten verwendete Ausgangselektrolyt stammt von der Fa. GfE (Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH, Deutschland) und weist eine Vanadiumkonzentration von $1,6 \text{ mol L}^{-1}$ und eine Gesamtsulfatkonzentration von 4 mol L^{-1} auf. Die Konzentrationen können durch den Betrieb (z. B. Aufladung des Elektrolyten) verschoben oder verändert werden. Die in den Versuchen vorliegende Vanadiumkonzentration wird jeweils angegeben.

5.1 Elektrischer Widerstand

Elektrische Widerstände verschiedener CEM und AEM sowie poröser Separatoren werden im Zuge dieser Arbeit ermittelt. Alle Materialien werden vor dem Einbau in die Zelle mindestens 24 Stunden in 1 Gew.-% iger Schwefelsäure eingelegt. Dies dient bei den NafionTM-Membranen dazu, dass diese aufquellen und die Gegen-Ionen (Na^+) in der mobilen Phase der Membran bereits durch

Protonen ersetzt werden. Für die anderen Materialien wird diese Vorbehandlung ebenfalls durchgeführt. Es wird jedoch nicht untersucht, ob dies einen Einfluss auf den Membranwiderstand hat. Die untersuchten Materialien sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst aufgeführt mit Angabe des Separatortyps, der vom Hersteller spezifizierten Dicke und des SoC, bei dem der Widerstand bestimmt wird.

Tabelle 5.1: Untersuchte Materialien mit Angabe der Dicke und des SoC, bei dem der Membranwiderstand ermittelt wird.

Materialname	Separatortyp	Dicke (trocken) μm	SoC %
Nafion™ N115	CEM	127	50
Nafion™ N117	CEM	183	10, 20, 50, 75, 90
Nafion™ NR-212	CEM	50,8	50
Nafion™ HP	CEM	20,3	50
Nafion™ XL	CEM	27,5	50
VANADion™	CEM + poröser Separator	254 \pm 25,4	50
Fumasep® F-1075-PK	CEM	75	10, 25, 50, 75, 90
Fumasep® FAP-PE-420	AEM	19 - 22	50
Fumasep® FAP-450	AEM	50	50
Fumasep® FAP-PP-475	AEM	69 - 74	50
Fumasep® FAP-PE-325	AEM	23 - 26	50
Fumasep® FAP-375-PP	AEM	70	10, 25, 50, 75, 90
Celgard® 3401 (Porengröße: 43 nm, Porosität: 41 %)	Separator	25	10, 25, 50, 75, 90
Amer-Sil FF40 (Porengröße: 73 nm, Porosität: 56,8 %)	Separator	420	50

Messmethode

Der Membranwiderstand wird im Rahmen dieser Arbeit mit EIS-Messungen durchgeführt (vgl. Kapitel 2.3). Ein Foto des Messaufbaus ist in Abbildung 5.1 links zu erkennen.

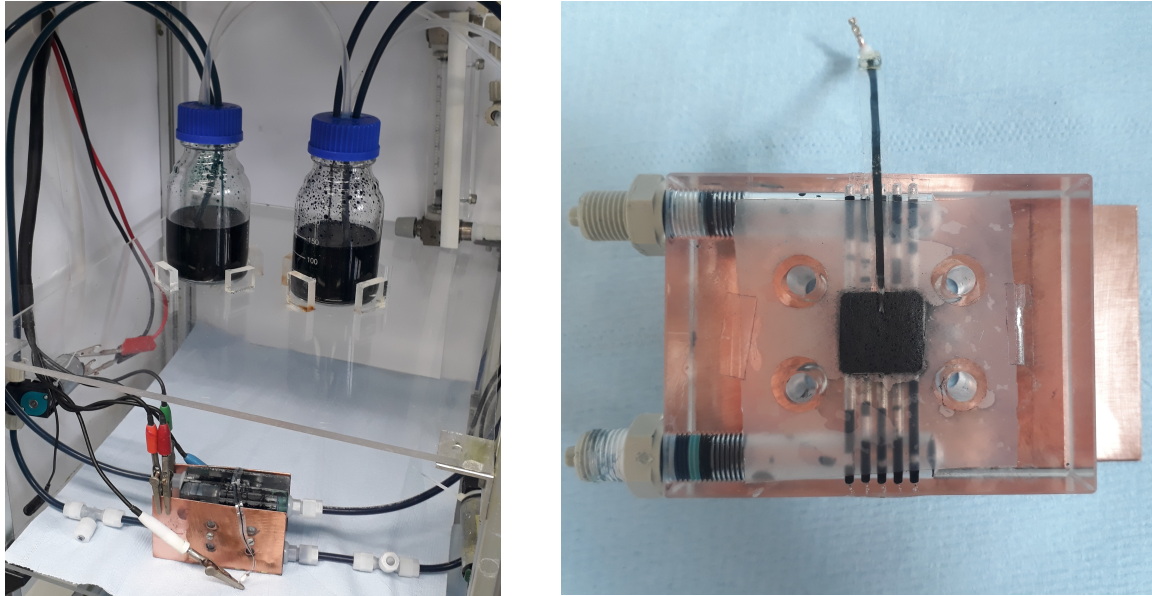


Abbildung 5.1: Foto des Prüfstands mit Tanks und Zelle (links). Foto der Halbzelle mit Blick auf die Elektrode und die angebrachte Potentialmesssonde (rechts).

Die beiden Tanks sind jeweils mit etwa 150 mL Elektrolyt gefüllt und werden mit Stickstoff überströmt, um eine Oxidation des NE zu verhindern. Die Zelle weist einen typischen Aufbau einer VFB mit zwei Monopolarplatten (PPG86 von Eisenhuth GmbH & Co. KG, 19 mm x 19 mm x 6 mm) und zwei Kohlenstofffilzen (Sigracell® GFD 4.6 EA von SGL Group, 1,5 cm x 1,5 cm) als Elektroden auf, die auf eine Dicke von 3,5 cm komprimiert werden (dies entspricht einer Kompressionsrate von 24 %). Weiterhin dienen zwei Kupferplatten als Stromkollektoren. Das Elektrodenvolumen beträgt somit jeweils ca. 1 mL. Der Elektrolytvolumenstrom wird mit Membran-Flüssigkeitspumpen von KNF (NF 1.25 RTDC) auf 400 mL min^{-1} eingestellt, um eine homogene Stromdichteverteilung zu erreichen. Um die verschiedenen SoC zu erhalten, wird der ursprüngliche Elektrolyt (äquimolare Mischung aus V^{3+} und VO^{2+}) durch Anlegen einer Zellspannung von 1,8 V geladen. Die Vanadiumkonzentration und der SoC werden vor jeder Messung durch Redox-Titration [141] überprüft. Die Festphasenpotentialmesssonden, die zur Bestimmung des Potentials durch die Membran verwendet werden, werden aus Kohlefasern hergestellt (Toolcraft Conrad 238066 Kohleroving 1610 tex $1,77 \text{ g m}^{-3}$). Diese Fasern werden in zwei Schichten Laminierfolie (Polyethylen, 40 μm) versiegelt, wobei die Faserenden offen bleiben und die resultierende Sonde in 5 mm breite Streifen geschnitten wird. Ein offenes Ende des Streifens wird mit Kontaktkleber (Turbocoll 2000, Turbo Kleber Plastik,

Boldt & Co. OHG) verschlossen, um einen Elektrolytaustritt entlang der Fasern zu verhindern. Am anderen Ende werden die unbedeckten Fasern auf eine Länge von ca. 2 mm gekürzt, um eine ausreichende Kontaktfläche zur Elektrode mit gleichzeitig möglichst geringer Bedeckung der aktiven Fläche herzustellen. Das mit Kontaktkleber verschlossene Ende wird mit den Elektroden des Potentiostaten verbunden, während das andere Ende mit dem Kohlenstofffilz in der Zelle in Kontakt gebracht wird. Hierbei sind die nicht lamiierten Faserenden komplett auf der Elektrodenoberfläche positioniert. Ein Foto der offenen Halbzelle mit Blick auf die Elektrode und die Potentialmesssonde ist in Abbildung 5.1 rechts zu sehen. Alle Messungen werden bei Raumtemperatur (22 °C) durchgeführt. Zur Bestimmung des Membranwiderstands werden galvanostatische EIS-Messungen (4-Elektroden-Anordnung) mit einem Gamry Interface 1000™ Potentiostat/-Galvanostat/ZRA im Frequenzbereich von 1 Hz bis 100 kHz und einer AC-Amplitude von 0,09 A rms durchgeführt. In Abbildung 5.2 ist der schematische Messaufbau dargestellt.

Die aus den Messungen resultierenden Impedanzspektren werden mit geeigneten Ersatzschaltbildern ausgewertet, die die gleichen Frequenzantworten wie das gemessene Spektrum erzeugen. Zu diesem Zweck wird das in Abbildung 2.10 gezeigte Ersatzschaltbild verwendet. Hierbei entspricht L der Induktivität, die durch die Elektronik und Kabel verursacht wird, während $R_{\text{Mem+El}}$ den OHMSchen Widerstand der Membran, die dem Elektrolyten ausgesetzt ist, darstellt. Der ermittelte Membranwiderstand wird als flächenspezifischer Membranwiderstand ASR (*Area-Specific Resistance*) angegeben. Die kinetischen Widerstände der Elektroden werden durch die Parallelschaltung eines OHMSchen Widerstands und einer Kapazität (R_{NE} und C_{NE} , R_{PE} und C_{PE}) beschrieben. Aus der Messung ergibt sich ein absoluter Widerstand in Ω , der mit der aktiven Membranfläche auf den ASR normiert wird. Die sechs Parameter des elektrischen Ersatzschaltbildes werden mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate so angepasst, dass die berechneten Verläufe die experimentellen Daten für den Frequenzbereich von 500 Hz bis 100 kHz abbilden. Dieser Bereich gibt den OHMSchen Bereich wieder, der für die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Parameter ausreicht. Der Vollständigkeit halber wird ein größerer Messbereich aufgenommen, um zu erkennen, ob das System mit den untersuchten Membranen ein typisches Verhalten aufweist. Der vollständige Nyquist-Plot des gemessenen Frequenz-Bereichs ist beispielhaft in Abbildung 2.9 gezeigt. In einer Vorstudie werden zunächst EIS-Messungen durchgeführt, um die OHMSchen Widerstände

verschiedener Komponenten in der Zelle (Halbzelle mit/ohne Membran und Membran) unter OCV-Bedingungen zu bestimmen. Die Kontaktierung über die Potentialsonden erfolgt hierfür zwischen den Verbindungen BD, CD und BC, wie in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Arbeits- und Gegenelektrode werden stets an die Positionen A und D angeschlossen. Außerdem werden unterschiedliche Potentialsonden (Flüssigphasenpotentialmesssonden und Festphasenpotentialsonden) verwendet, um die Messmethode zu untersuchen.

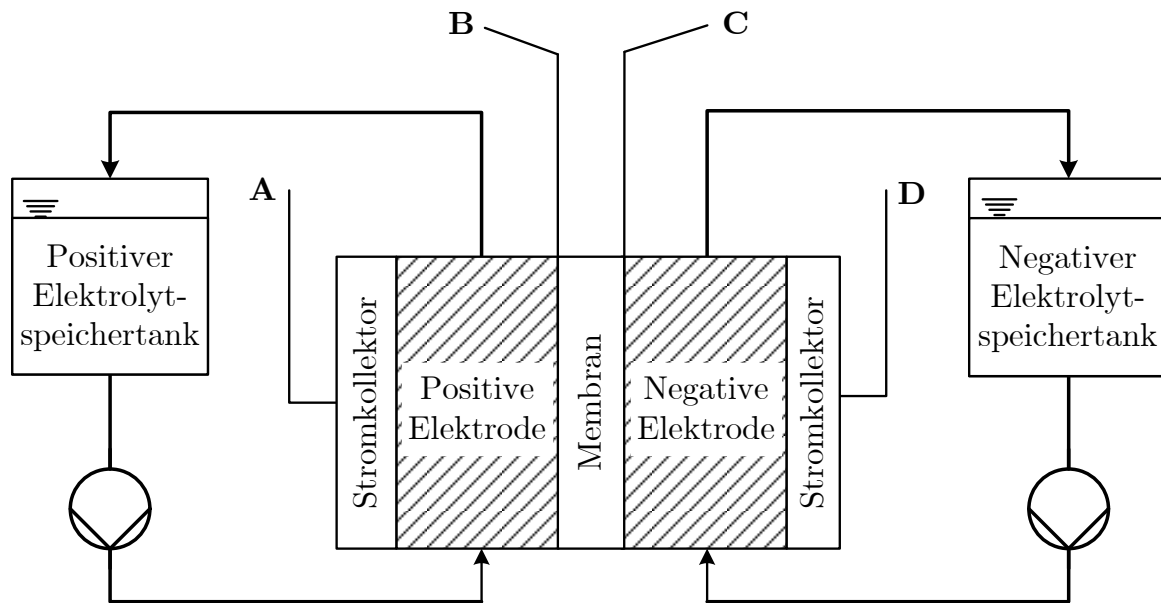


Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau des Versuchsaufbaus zur Bestimmung des Membranwiderstands.

In der finalen Untersuchung wird der ASR für unterschiedliche Membranen unter verschiedenen Bedingungen bestimmt. Hierfür werden die Festphasenpotentialsonden zwischen den Kohlenstofffilzen direkt an der Membran platziert (Position B und C). Aufgrund des hohen Volumenstroms und des im Vergleich zum Elektrodenvolumen hohen Gesamtelektrolytvolumens kann der ASR beim Laden und Entladen mit vernachlässigbaren Änderungen des SoC innerhalb der Zelle (Gleichung 5.1; 0,04 % für die maximale Stromdichte von 2 kA m^{-2}) und des Elektrolytbehälters (Gleichung 5.2; 1,2 % für zehn Minuten Lade- bzw. Entladedauer) bestimmt werden.

$$\Delta \text{SoC}_{\text{Zelle}} = \frac{j \cdot A}{F \cdot c \cdot \dot{V}} \quad (5.1)$$

$$\Delta SoC_{\text{Tank}} = \frac{t \cdot j \cdot A}{F \cdot c \cdot V} \quad (5.2)$$

Das Ziel der finalen Studie ist es, den ASR unter Lade- und Entladebedingungen bei unterschiedlichen Stromdichten zu bestimmen. Es ist hierbei zu erwähnen, dass der ermittelte ASR der Differentialwiderstand der Membran für die jeweilige Stromdichte ist. Um den Spannungsabfall über die Membran bei einer spezifischen Stromdichte zu erhalten, ist eine Integration des Widerstands über die Stromdichte erforderlich [142, S. 802].

Jede Messung in den finalen Untersuchungen besteht aus drei Läufen mit jeweils fünf Sequenzen, wobei in jeder Sequenz insgesamt zehn aufeinander folgende Impedanzspektren aufgezeichnet werden. Ein Lauf besteht aus den folgenden Messungen:

1. EIS-Messungen (10 x) unter OCV-Bedingungen
2. EIS-Messungen (10 x) unter Entladebedingungen
3. EIS-Messungen (10 x) unter OCV-Bedingungen
4. EIS-Messungen (10 x) unter Ladebedingungen
5. EIS-Messungen (10 x) unter OCV-Bedingungen

Jeder Lauf wird mit einer konstanten Stromdichte unter Lade- (4. Sequenz) und Entladebedingungen (2. Sequenz) durchgeführt. Nach einem kompletten Lauf mit allen fünf Sequenzen beginnt ein neuer Lauf, wobei die Stromdichte verdoppelt wird. Insgesamt werden Stromdichten von $0,5 \text{ kA m}^{-2}$, 1 kA m^{-2} und 2 kA m^{-2} eingestellt. Einerseits wird mit diesem Messablauf der Einfluss der Stromdichte auf den ASR bestimmt. Andererseits ist es durch die Wiederholung von zehn EIS-Messungen in einer Sequenz möglich, die zeitliche Entwicklung des ASR unter konstanten Lastbedingungen zu beobachten. Zur Übersicht ist in Tabelle 5.2 die chronologische Reihenfolge der EIS-Messungen des gesamten Messablaufs mit den jeweiligen Bedingungen aufgeführt.

Tabelle 5.2: Chronologische Übersicht über die Messbedingungen zur ASR-Bestimmung.

EIS Nr.	Mess- bedingung	Messung Nr.	Mess- bedingung	Messung Nr.	Mess- bedingung
1-10	OCV	51-60	OCV	101-110	OCV
11-20	$0,5 \text{ kA m}^{-2}$	61-70	1 kA m^{-2}	111-120	2 kA m^{-2}
21-30	OCV	71-80	OCV	121-130	OCV
31-40	$-0,5 \text{ kA m}^{-2}$	81-90	-1 kA m^{-2}	131-140	-2 kA m^{-2}
41-50	OCV	91-100	OCV	141-150	OCV

Ergebnisse

Vorversuche

Zur Beurteilung der Messmethode wird die Zelle mit verschiedenen Potentialmesssonden und Messpositionen untersucht, um die Kongruenz und Reproduzierbarkeit zwischen verschiedenen Ansätzen zu untersuchen. Zuerst werden in einer Zelle mit einer NafionTM-Membran N117 Festphasenpotentialmesssonden eingesetzt. Impedanzspektren werden unter OCV-Bedingungen und einem SoC von etwa 50 % aufgezeichnet. Die Messleitungen (auch Senseleitungen genannt) werden an verschiedenen Positionen (A, B, C siehe Abbildung 5.2) angeschlossen, um die einzelnen OHMschen Widerstände der einzelnen Bereiche zu überprüfen. Die stromführenden Leitungen werden hierbei stets an Positionen A und D angeklemmt. Die in Tabelle 5.3 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Differenz zwischen der Messung „PE-Halbzelle mit Membran“ und „PE-Halbzelle ohne Membran“ ($0,65 \Omega \text{ cm}^2$) gut mit dem Wert für die direkte Membranmessung ($0,67 \Omega \text{ cm}^2$) übereinstimmt. Ebenso zeigen spätere Messungen den gleichen Wert für den Membranwiderstand unter OCV-Bedingungen für einen SoC von 50 %.

Zur weiteren Verifizierung des Messprinzips werden in den Positionen B und C gemäß Abbildung 5.2 Flüssigphasenpotentialmesssonden eingesetzt. Zu diesem Zweck wird ein Separator (Celgard® 3401) zwischen den Elektroden und den Potentialmesssonden platziert, der die gesamte aktive Oberfläche zwischen Elektrode und Membran bedeckt. Daraus ergibt sich ein Impedanzspektrum, das das reine OHMsche Widerstandsverhalten der Membran wiedergibt (Abbildung 5.3a). Der resultierende ASR beträgt ca. $0,71 \Omega \text{ cm}^2$ und entspricht mit einer Abweichung von 6 % dem mit Festphasenpotentialmesssonden gemessenen Widerstand (Abbildung 5.3b), welcher sich zu $0,67 \Omega \text{ cm}^2$ ergibt. Aus diesen Ergebnissen kann

Tabelle 5.3: Widerstände der Vorstudie mit der Membran N117 bei einem SoC von 50 %.

Positionen der Potentialmesssonden	Widerstand	Messbereich
A - C	$1,06 \Omega \text{ cm}^2$	PE-Halbzelle mit Membran
A - B	$0,41 \Omega \text{ cm}^2$	PE-Halbzelle ohne Membran
B - C	$0,67 \Omega \text{ cm}^2$	Membran

daher eine positive Bewertung der Messmethode vorgenommen werden. Da der Einsatz von Festphasenpotentialmesssonden experimentell einfacher (geringere Fläche, geringerer Einfluss auf den Gesamtzellwiderstand) und stabiler ist (der Separator für die Flüssigphasenpotentialmesssonde kann nach mehreren Anwendungen im Elektrolyten durch schlechte Benetzung beeinträchtigt werden), werden bei den finalen Untersuchungen die Festphasenpotentialmesssonden eingesetzt.

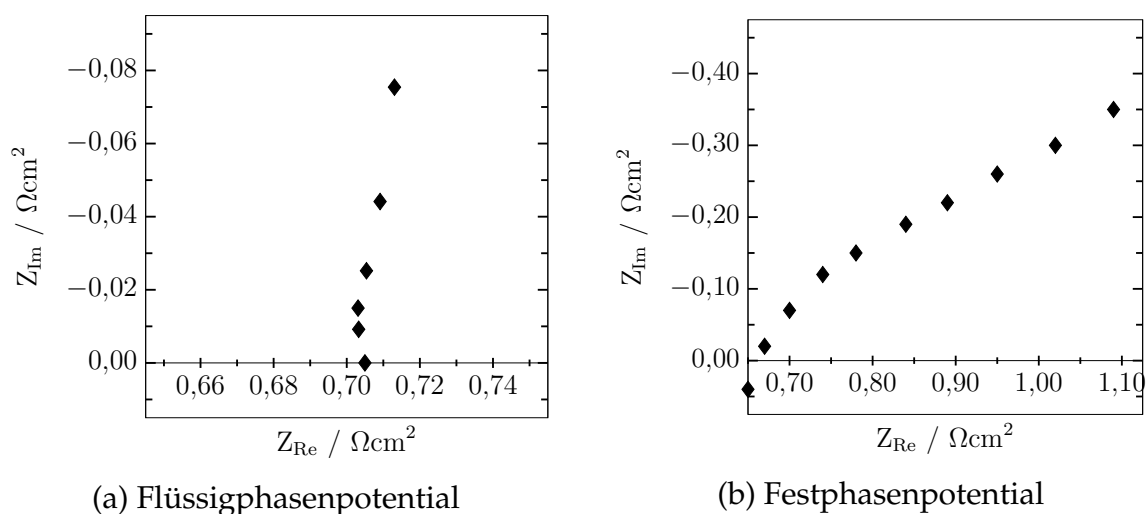


Abbildung 5.3: Impedanzspektren der Vorstudie mit (a) Flüssigphasen- und (b) Festphasenpotentialmesssonden.

Finale Studie

In der anschließenden Studie zur Untersuchung verschiedener Membranen werden eine Vielzahl von Impedanzspektren aufgenommen, die in dieser Arbeit nicht

alle gezeigt werden können. Exemplarische Impedanzspektren für die Membran N117 bei einem SoC von 50 % und einer Stromdichte von -2 kA m^{-2} sowie die mittels des Ersatzschaltbildes angepassten Verläufe sind in Abbildung 5.4 (oben links) dargestellt, und die daraus resultierenden Ergebnisse für den ASR sind in Abbildung 5.4 (oben rechts) zu sehen. Zu erkennen ist, dass sich die Spektren bei jeder Messung verschieben, bis ein stabiles Verhalten bei einem Widerstand von $0,45 \Omega \text{ cm}^2$ erreicht ist. In der vorherigen Sequenz werden Impedanzmessungen unter OCV-Bedingungen durchgeführt, woraus sich ein ASR von ca. $0,63 \Omega \text{ cm}^2$ ergibt (Abbildung 5.4 unten, bei einer Zeit von 102 Minuten). Aus diesem Grund beginnt der Wert für den ASR unter Last bei einem höheren Wert und erreicht dann einen stabilen Wert von $0,45 \Omega \text{ cm}^2$. Die Aufnahme eines Impedanzspektrums dauert etwa 50 Sekunden, was zu einer Messzeit von 8 Minuten für eine Sequenz führt. Die Entwicklung der ASR-Werte für die gesamte Messung ist in Abbildung 5.4 (unten) dargestellt. Der ASR konvergiert dabei in jeder Sequenz zu einem konstanten Wert, der bei höheren Stromdichten schneller erreicht wird. Nachdem der Strom abgeschaltet wird, kann eine Relaxation des ASR beobachtet werden. Da es in der NafionTM-Membran keine druckgetriebene Permeation gibt [143, 144], wird angenommen, dass die Relaxation durch Diffusion getrieben wird. Die Entwicklung der ASR-Werte für die Membran N117 zeigt, dass die Widerstände innerhalb einer Sequenz je nach vorheriger Messung steigen oder fallen können. Der Grund für das dynamische Verhalten nach Stromzufuhr ist vermutlich die Veränderung der Zusammensetzung des Elektrolyten, der in der Membran vorhanden ist und sich aufgrund von Crossover-Prozessen durch diese bewegt. Die drei wichtigsten Crossover-Mechanismen sind Diffusion, Migration und Konvektion (siehe Kapitel 3.3.3 und Kapitel 6). Die Migration, deren Stärke vom Strom abhängt, hat einen entscheidenden Einfluss auf den Crossover [29, 116]. Es ist daher nicht verwunderlich, dass ein konstanter ASR-Wert bei höheren Stromdichten schneller erreicht wird. Bei CEM geht der migrationsbedingte Crossover-Fluss während der Ladung von PE zu NE und während der Entladung in die entgegengesetzte Richtung. Beide Elektrolyte haben unterschiedliche Eigenschaften in Bezug auf Leitfähigkeit (275 mS cm^{-1} bis 410 mS cm^{-1} für PE, 183 mS cm^{-1} bis 250 mS cm^{-1} für NE), Vanadium-Ionen und Protonenkonzentration (höhere Protonenkonzentration in PE) [133, 145]. Die höhere Leitfähigkeit des PE ist daher voraussichtlich der Grund für den geringeren Widerstand der Membran beim Laden im Vergleich zum Entladen bei gleicher Stromdichte.

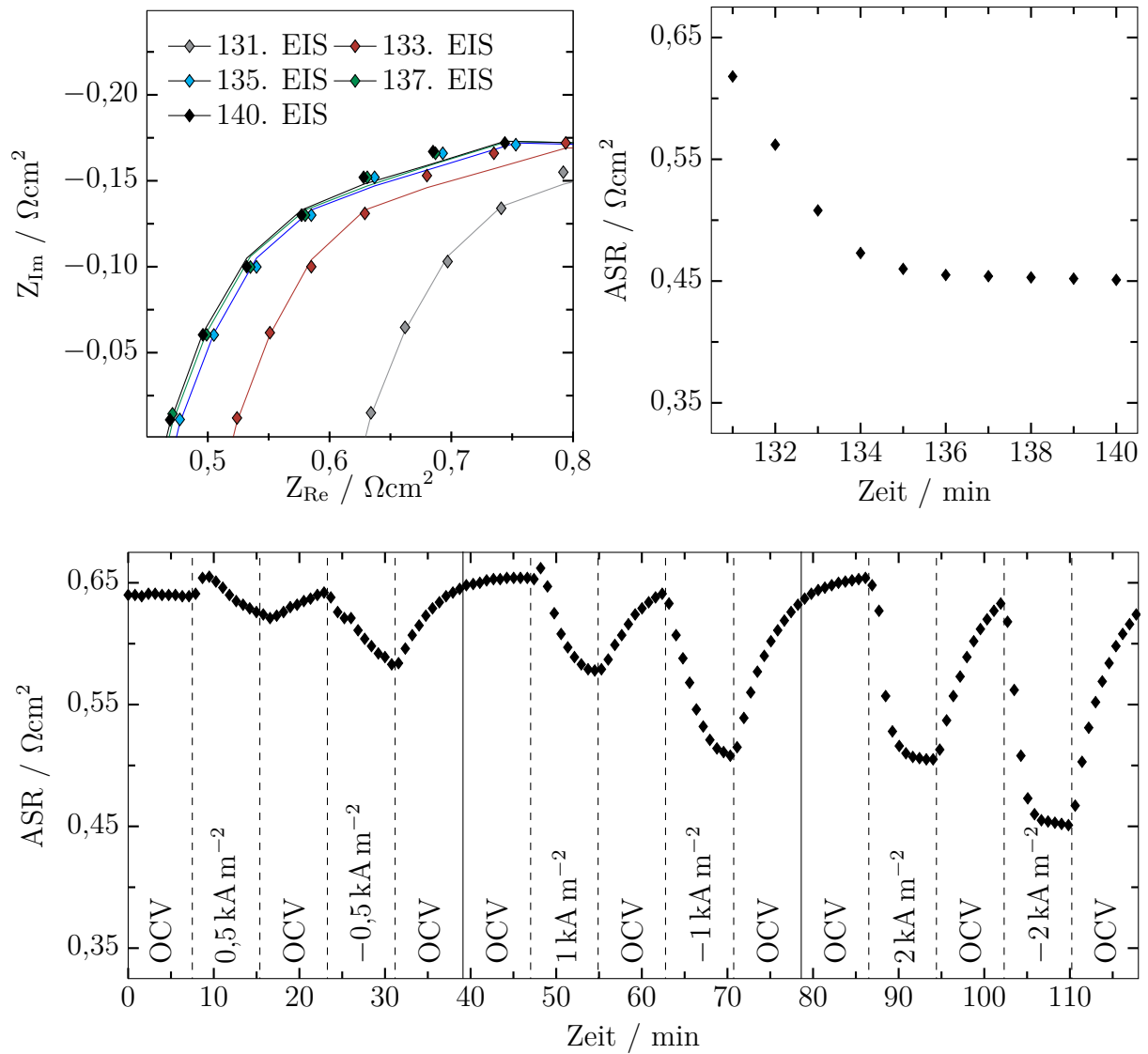


Abbildung 5.4: EIS-Ergebnisse für die Membran N117 bei 50 % SoC. Oben links: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linien) Impedanzspektren im Frequenzbereich von ca. 500 Hz bis 100 kHz. Oben rechts: Entwicklung des ASR für Messung 131 bis 140. Unten: Entwicklung des ASR aller Messungen (gestrichelte Linien: Ende einer Sequenz, durchgezogene Linien: Ende eines Laufs).

Eine Übersicht über die ASR-Entwicklungen für drei weitere Membranen (VANADion™, FAP-PE-325 und F-1075-PK) ist für den zweiten Lauf (EIS-Messung Nr. 51 bis 100) in Abbildung 5.5 dargestellt. Für die Membran VANADion™ nimmt der ASR unter Ladungsbedingungen ab (-1 kA m^{-2}) und steigt während der Entladung an (1 kA m^{-2}), in beiden Fällen beginnend bei etwa gleichem Wert unter OCV-Bedingungen ($0,47 \Omega \text{ cm}^{-2}$ für EIS-Messung Nr. 61 und $0,46 \Omega \text{ cm}^{-2}$ für Nr. 81). Erst nach ca. sechs Impedanzmessungen wird ein stabiler Wert unter Last erreicht. Im Gegensatz dazu weist die Membran FAP-PE-325 sowohl beim Laden/Entladen als auch unter OCV-Bedingungen einen nahezu konstanten Wert auf. Diese Membran ist etwa zehnmal dünner als VANADion™ (vgl. Tabelle 5.1), sodass der stationäre Zustand in der Membran bereits nach der zweiten Impedanzmessung erreicht wird (Spektrum Nr. 62 und Nr. 82). Dieser Vergleich deutet darauf hin, dass die Entwicklung des ASR innerhalb einer Sequenz hauptsächlich von den Bedingungen der vorherigen Sequenz und von der Membrandicke abhängt. Der Vergleich der ASR-Entwicklung für die Membranen F-1075-PK und VANADion™ zeigt jedoch, dass nicht nur die Dicke für die Geschwindigkeit verantwortlich ist, mit der der stationäre Zustand erreicht wird. Obwohl die Dicke von F-1075-PK mehr als dreimal niedriger ist als bei VANADion™, scheinen die Prozesse innerhalb der Membran mit etwa der gleichen Geschwindigkeit zu verlaufen. Somit wird deutlich, dass auch die unterschiedlichen inneren Strukturen der Membran (z.B. unterschiedliche Ionomere oder Porengrößen) die Prozesse beeinflussen. Da die Membran VANADion™ hauptsächlich aus einem porösen Separator ($> 200 \mu\text{m}$) ohne funktionelle Gruppen und nur einer dünnen Schicht von Nafion™ ($20 \mu\text{m}$) besteht, sind die Ionenbewegungen in der Membran schneller als in einer dicken Ionenschicht und der stationäre Zustand ist fast genauso schnell erreicht wie bei F-1075-PK.

Der Vergleich der in Abbildung 5.5 dargestellten Ergebnisse zeigt auch, dass für die CEM viel größere Veränderungen der ASR-Werte auftreten als für die AEM (FAP-PE-325). Während sich in CEM Protonen und verschiedene Vanadium-Ionen durch die Membran bewegen, passieren hauptsächlich Sulfat-Ionen die AEM. Ein möglicher Grund für den geringeren Einfluss der Stromdichte auf den ASR von AEM könnten die ähnlichen Sulfatkonzentrationen in PE und NE sein. Obwohl der Wechsel zwischen Laden und Entladen die Crossover-Richtung umkehrt, ändert sich die Zusammensetzung des in die AEM eintretenden Elektrolyten nicht wesentlich, da vermutlich hauptsächlich Sulfat-Ionen in die Membran gelangen.

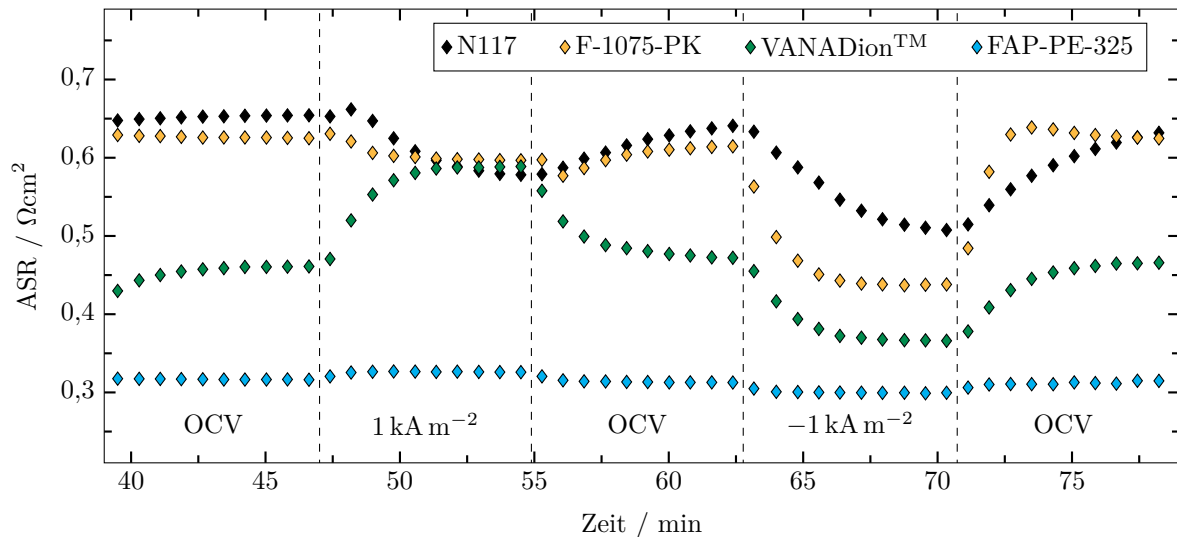


Abbildung 5.5: ASR Verläufe unterschiedlicher Membranen.

In den anschließenden Messungen wird zusätzlich der SoC der Elektrolyte variiert (vgl. Tabelle 5.1). In Abbildung 5.6 werden die letzten ASR-Werte jeder Sequenz in Abhängigkeit von der Stromdichte während des Ladens und Entladens dargestellt. Die CEM N117 und F-1075-PK zeigen ein ähnliches Verhalten. Für beide Membranen nimmt der ASR mit zunehmender Stromdichte sowohl unter Lade- als auch unter Entladebedingungen ab, wobei dieser Einfluss bei der Membran F-1075-PK während der Entladung geringer ist. Für die Membran N117 stimmen die Ergebnisse während der Ladung mit denen von Hwang et al. überein [97]. Allerdings fanden diese Autoren einen leichten Anstieg der ASR-Werte während der Entladung bei einer Vanadiumkonzentration von 2 mol L^{-1} und 4 mol L^{-1} Schwefelsäure. Die Messergebnisse zeigen außerdem, dass in den meisten Fällen der Widerstand mit zunehmendem SoC leicht ansteigt, nur die ASR-Werte für die Membran N117 bei 75 % SoC weichen von dieser Tendenz ab. CEM sind perfluorierte Materialien, deren Kationentransportmechanismen sehr komplex sind. In der Struktur dieser Membranen sind hydrophile Domänen (Sulfonsäuregruppen) in einer hydrophoben Matrix verteilt, die den Transport von Kationen ermöglichen. Die Ionenleitfähigkeit dieser Membranen hängt vom Gehalt an Ionenaustauschgruppen ab und wird auch von den Eigenschaften der transportierten Ionen und der Elektrolytzusammensetzung beeinflusst [68]. Darüber hinaus hängt die Verteilung der Ionenkonzentrationen innerhalb der Membran von vielen Faktoren ab. Gemäß Hwang et al. [97] entstehen Potentialgradienten in der Membran und im Elektrolyten nahe der Membranoberfläche. Diese Potentialgradienten sind beim Laden und Entladen unterschiedlich. Lei et

al. [146] berichten, dass bei geringer Stromdichte und niedrigen Konzentrationen (z.B. V^{2+} im entladenen Zustand) ein nahezu lineares Konzentrationsprofil entlang der Membran vorliegt. Je höher jedoch die Stromdichte oder die Konzentrationsdifferenz zwischen den Halbzellen ist, desto weniger linear wird das Konzentrationsprofil. Daher unterscheidet sich die Elektrolytzusammensetzung innerhalb der Membran je nach Betriebssituation stark. Zusätzlich bilden Vanadium-Ionen Komplexe in der Membran [147]. Alle vier Vanadium-Kationen neigen dazu, sich an die SO_3^- -Hauptgruppe von NafionTM zu binden. Intan et al. stellten fest, dass V^{2+} - und V^{3+} -Ionen spontan an SO_3^- -Gruppen binden, während VO^{2+} - und VO_2^+ -Ionen relativ hohe Barrieren überwinden müssen, um sich anzulagern. Nach der Bindung weisen alle Vanadiumarten erhebliche Aktivierungsbarrieren für die Ablösung von den SO_3^- -Stellen auf. Es ist daher möglich, dass diese komplexen Prozesse in der Membran zu ungünstigen Bedingungen für den Protonentransport insbesondere bei 75 % SoC führen, sodass der ASR vergleichsweise hoch ist.

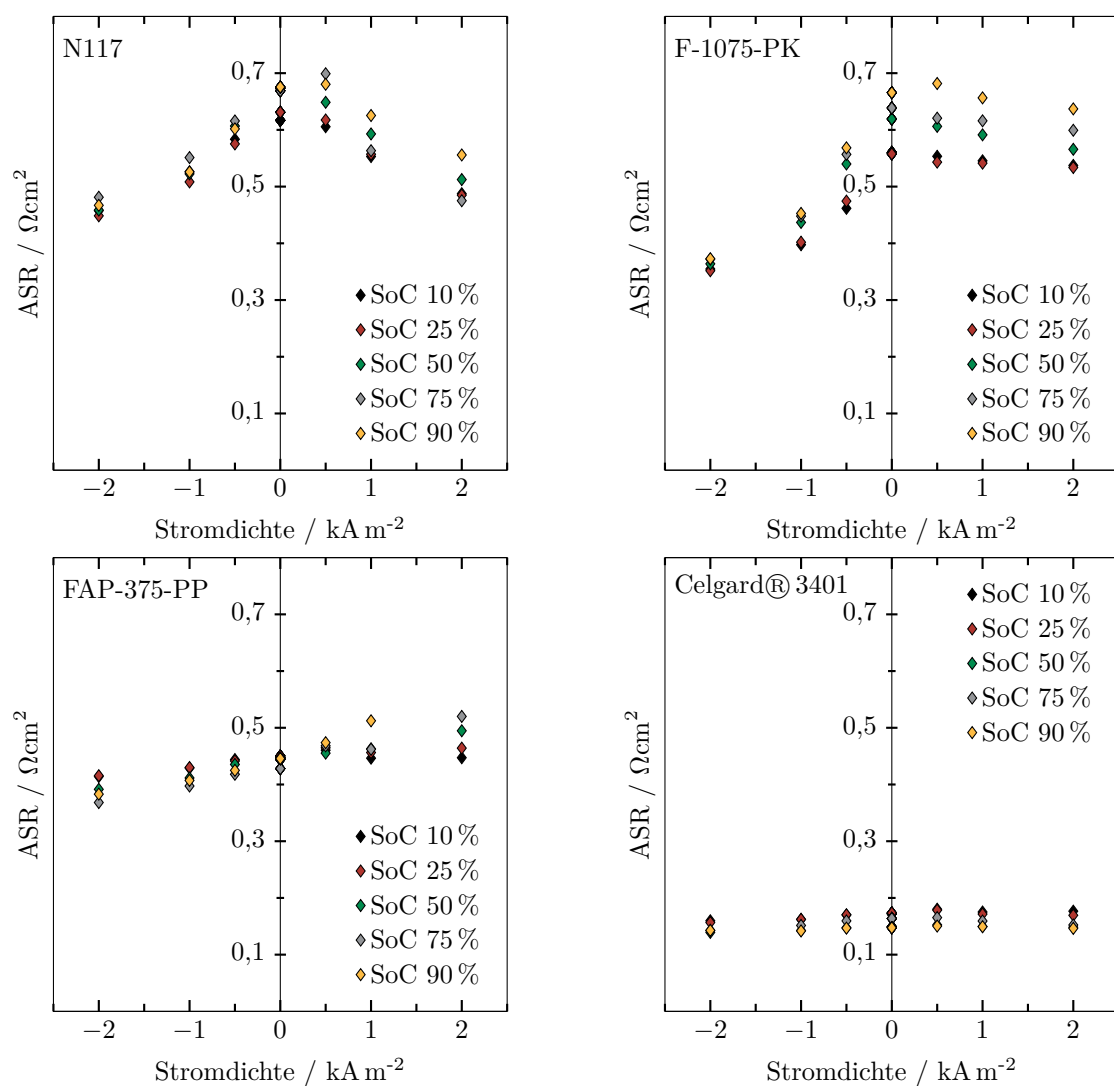


Abbildung 5.6: ASR für unterschiedliche Stromdichten und Ladungszustände verschiedener Materialien.

Entgegen der Erwartung steigt der ASR mit zunehmendem SoC an. Da die Elektrolytleitfähigkeit für die geladenen Elektrolyte höher ist [133], wäre das gegenteilige Verhalten zu vermuten. Elgammal et al. [106] berichten, dass V^{3+} - und VO^{2+} -Ionen eine höhere Absorption in NafionTM aufweisen als VO_2^+ -Ionen, weil sie aufgrund ihrer höheren Wertigkeit eine stärkere Affinität zu Sulfonatgruppen in der Membran aufweisen. Es ist daher davon auszugehen, dass im entladenen Zustand mehr Vanadium-Ionen in der Membran vorhanden sind und diese die sich schnell bewegenden Protonen ersetzen. Elgammal et al. haben jedoch auch ermittelt, dass VO^{2+} - und VO_2^+ -Ionen in schwefelsäurehaltigen Elektrolyten den Protonentransport in NafionTM behindern, während dieser negative Effekt bei V^{3+} -Ionen nicht zu beobachten ist. Aus diesem Grund wäre anzunehmen, dass der ASR niedriger ist, wenn V^{3+} -Ionen in der Membran vorhanden sind als bei den anderen Vanadium-Ionen. Entsprechend der Migrationsrichtung ist es wahrscheinlich, dass V^{3+} -Ionen hauptsächlich während der Entladung bei niedrigem SoC in der Membran vorhanden sind. Daher wäre zu erwarten, dass der ASR mit abnehmendem SoC während der Entladung fällt und der ASR für den selben SoC während der Entladung geringer ist. Ein sinkender ASR während der Entladung kann mit abnehmendem SoC beobachtet werden, aber vergleichbare, wenn nicht sogar höhere Werte bei gleichem SoC werden für den Entladevorgang ermittelt (Abbildung 5.6). Elgammal et al. fanden zudem, dass VO_2^+ -Ionen einen größeren hemmenden Effekt auf die Protonenmobilität haben als VO^{2+} , was ein weiterer Grund für den größeren ASR bei hohem SoC sein kann. Allerdings wäre ein größerer Effekt während des Ladevorgangs zu erwarten, da dies wahrscheinlich der Prozess ist, bei dem sich VO_2^+ -Ionen durch die NafionTM-Membran bewegen. Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Prozesse in der Membran offensichtlich sehr komplex und noch nicht vollständig verstanden sind.

Als Beispiel für eine AEM wird die Fumasep® FAP-375-PP Membran untersucht (Abbildung 5.6 und 5.7). Der ASR bei OCV-Bedingungen von ca. $0,45 \Omega \text{ cm}^2$ ist deutlich niedriger als der der getesteten CEM. Während des Ladevorgangs nimmt der ASR bei steigender Stromdichte und mit zunehmendem SoC ab. Diese Abnahme bei größerem SoC unterscheidet sich von dem Verhalten der CEM N117 und F-1075-PK. Der Trend kehrt sich während der Entladung um, wobei der ASR bei höherem SoC steigt. Während der ASR beim Entladen nahezu unverändert mit der Stromdichte bei niedrigem SoC bleibt, nimmt er bei der Stromdichte von 2 kA m^{-2} für 75 % SoC und insbesondere für 90 % SoC stark zu. Für letzteren SoC ist das Verhalten der Membran beim Umschalten von OCV-Bedingungen

auf 2 kA m^{-2} und zurück in Abbildung 5.7 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der ASR am Ende der Sequenz mit 2 kA m^{-2} einen sehr hohen Wert von ca. $2,5 \Omega \text{ cm}^2$ erreicht. Dieses ungünstige Verhalten ist jedoch vollständig reversibel und es werden bei wiederholten Messungen keine Anzeichen einer nachhaltigen Beschädigung der FAP-375-PP-Membran beobachtet. Es ist davon auszugehen, dass der starke Anstieg des ASR bei hohem SoC und hoher Entladestromdichte erneut durch die Transportprozesse in der Membran verursacht wird. In AEM finden aufgrund des Ladungsausgleichs andere Crossover-Prozesse statt als in CEM [125, 148]. Möglicherweise bewegen sich die Sulfat-Ionen bei hoher Entladestromdichte nicht mehr ausreichend schnell durch die Membran, sodass der Widerstand zunimmt. Zusätzlich passieren VOSO_4 und VO_2SO_4^- die AEM von der positiven zur negativen Halbzelle, was die Leitfähigkeit der Membran reduziert. Es gibt jedoch keine abschließende Erklärung, weshalb dieser Verlauf unter den vorliegenden Bedingungen resultiert.

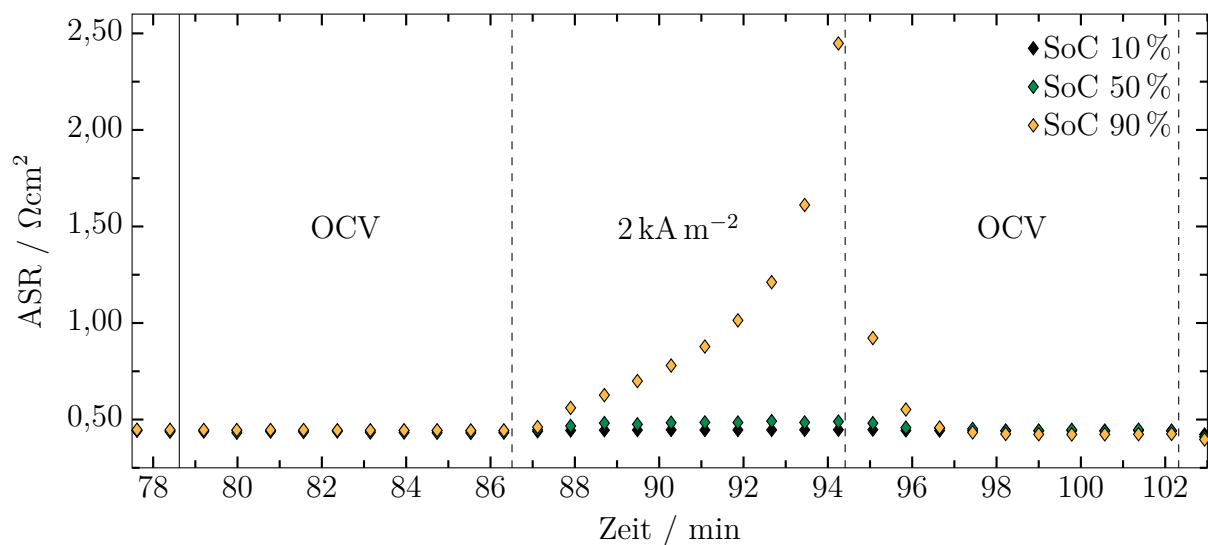


Abbildung 5.7: ASR-Verlauf der Membran FAP-375-PP vor, während und nach der Messung bei einer Stromdichte von 2 kA m^{-2} für verschiedene Ladungszustände.

Der untersuchte poröse Separator Celgard® 3401 weist mit nur ca. $0,16 \Omega \text{ cm}^2$ einen deutlich geringeren Widerstand als die IEM auf (Abbildung 5.6, unten rechts). Dieser Widerstand bleibt weitgehend konstant mit nur geringer Tendenz zu niedrigeren Werten bei steigender Stromdichte sowohl unter Lade- als auch unter Entladebedingungen. Darüber hinaus wird der ASR mit steigendem SoC

etwas geringer. Mit der Elektrolytleitfähigkeit σ [133], der Porosität ϵ und der Dicke d des Separators (vgl. Tabelle 5.1) kann die effektive Leitfähigkeit und damit eine Schätzung des theoretischen ASR des Separators anhand der Bruggeman-Beziehung [44, 149] bestimmt werden:

$$ASR = \frac{d}{\sigma \cdot \epsilon^{1.5}} \quad (5.3)$$

Die resultierenden ASR bei unterschiedlichen SoC für den Celgard®-Separator sind in Tabelle 5.4 dargestellt. Dabei wird angenommen, dass der Separator mit dem jeweiligen Elektrolyten (PE oder NE) gefüllt ist. Die berechneten Werte weichen stark von dem experimentell erhaltenen ASR ab. Eine mögliche Erklärung für die höher ermittelten Werte könnte die Grenzfläche zwischen der Membran und dem Kern-Elektrolyten sein, in der Konzentrationsgradienten auftreten und zu zusätzlichen OHMSchen Widerständen führen [44, 145].

Tabelle 5.4: Leitfähigkeiten für NE und PE bei verschiedenen SoC und den resultierenden ASR, ermittelt mit Gleichung 5.3 für den porösen Separator Celgard® 3401.

SoC %	σ_{NE} mS cm^{-1}	σ_{PE} mS cm^{-1}	ASR_{NE} $\Omega \text{ cm}^2$	ASR_{PE} $\Omega \text{ cm}^2$
10	181	293	0,053	0,033
25	190	308	0,050	0,031
50	215	345	0,044	0,028
75	237	375	0,040	0,025
90	241	401	0,040	0,024

Für die übrigen in Tabelle 5.1 aufgeführten Materialien wird der ASR lediglich bei einem SoC von 50 % bestimmt. Zum Vergleich sind in Abbildung 5.8 die Widerstände aller Separatoren unter OCV-Bedingungen in Abhängigkeit von der trockenen Materialdicke dargestellt. Es ist hierbei zu beachten, dass viele Separatoren (besonders IEM) bei Kontakt mit dem Elektrolyten anschwellen. Das Quellverhalten von Nafion™-Membranen wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht [150]. In dieser Arbeit wird das Quellverhalten der Separatoren im Elektrolyten jedoch nicht bestimmt. Daher ist nicht auszuschließen, dass die Materialdicke unter nassen Bedingungen nicht in einem proportionalen Verhältnis

zum trockenen Wert steht. Die Farben in Abbildung 5.8 geben Materialien mit ähnlicher Struktur an. Insgesamt ist zu erkennen, dass der ASR mit steigender Materialdicke zunimmt. Der Anstieg ist jedoch für die untersuchten Separatoren sehr unterschiedlich. Besonders auffällig ist das Verhalten von drei Materialien. Die Membran VANADion™ ist mit 254 μm relativ dick, hat aber aufgrund ihrer lediglich dünnen Schicht Nafion™ von ca. 20 μm einen geringen Widerstand von nur 0,49 Ωcm^2 . Eine reine Nafion™-Membran dieser Dicke ist Nafion™ HP mit 20,3 μm , die einen Widerstand von 0,35 Ωcm^2 aufweist. Somit macht die relativ dicke poröse Schicht von VANADion™ nur einen kleinen Teil des Gesamtwiderstands aus. Dies entspricht dem Widerstand des Celgard®-Separators, der einen deutlich niedrigeren Wert aufweist als eine IEM mit vergleichbarer Dicke. Der Amer-Sil-Separator hat trotz seiner Dicke von 420 μm lediglich einen ASR von 0,53 Ωcm^2 . Bei gleicher Materialdicke ist außerdem zu erwarten, dass eine CEM einen geringeren Widerstand aufweist als eine AEM, da die Beweglichkeit von Protonen größer ist als die der Sulfat-Ionen. Dies trifft für die Membranen Fap-4* im Vergleich zu Nafion™ und F-1075-PK zu. Die Membranen Fap-3* im Vergleich zu Nafion™ und F-1075-PK zu. Die Membranen FAP-3* hingegen haben einen ähnlichen Wert wie Nafion™ und einen sogar wesentlich niedrigeren Wert als F-1075-PK.

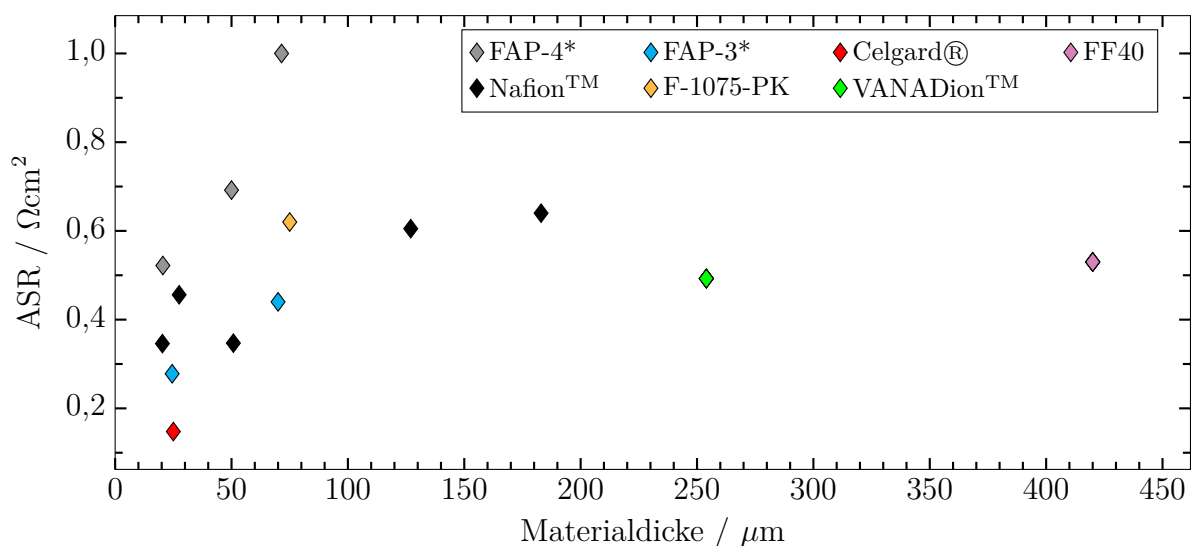


Abbildung 5.8: ASR-Werte verschiedener Materialien bei einem SoC von 50 % unter OCV-Bedingungen aufgetragen über die Materialdicke.

Es ist zu beachten, dass der ASR nicht zwangsläufig linear mit der Materialdicke zunimmt, wie es von einem OHMSchen Widerstand zu erwarten wäre. Diese Beobachtung ist angesichts des unbekannten Quellverhaltens der untersuchten Materialien jedoch mit Vorsicht zu betrachten. Slade et al. [100] stellen diese Nichtlinearität für NafionTM-Membranen, die in PEM-Brennstoffzellen eingesetzt werden, ebenfalls fest. Dabei zeigen diese Autoren auch, dass dünne NafionTM-Membranen einen viel größeren Widerstand aufweisen, als sie aus Messungen mit der dickeren N117-Membran unter Annahme des OHMSchen Gesetzes extrapoliert werden. In Übereinstimmung mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen kann daher gedeutet werden, dass die Leitfähigkeit von NafionTM-Membranen mit abnehmender Membrandicke abnimmt. Durch die Kanalstruktur der Membran wird der Transport von Wasser und Ionen stark beeinflusst, sodass die wahrscheinlichste Erklärung für dieses Verhalten nach Slade et al. mit dem Extrusionsprozess bei der Herstellung zusammenhängt. Dünnere Membranen können bei höheren Drücken hergestellt werden, was zu einer erhöhten lokalen Temperatur und einem erhöhten Schmelzfluss der Oberflächenschichten, einem gewissen Verschluss von Ionen- und Wasserkanälen, einer Größenreduzierung oder einer Erhöhung der Tortuosität führt. Es deutet darauf hin, dass die Membranen Oberflächenschichten enthalten, deren Struktur und hydrophobe sowie hydrophile Eigenschaften sich stark von denen des Grundmaterials unterscheiden. Es ist wahrscheinlich, dass die Mobilität von Protonen innerhalb der Poren viel höher ist als entlang der Porenoberfläche. Strukturelle Unterschiede zwischen der Oberfläche und den Kern-Regionen der Membran sind bei dünnen Membranen größer, wenn das Verhältnis von Oberflächenporen zu Kern-Poren größer ist [100]. Wie auch beim Celgard® 3401-Separator könnte eine weitere Erklärung für eine geringere Leitfähigkeit bei abnehmender Membrandicke die Bildung von Konzentrationsgradienten in der Grenzfläche zwischen Membran und Kern-Elektrolyt [145] sein, welche weitere Widerstände verursachen. Je dicker die Membran, desto kleiner wird der Einfluss dieser Grenzflächen auf den ASR.

Im Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten für die Membran N115 ergibt sich ein höherer Wert als bei Vijayakumar et al. [151] und Jiang et al. [76]. Vijayakumar et al. berichten von einem ASR von $0,179 \Omega \text{ cm}^2$, was nur etwa ein Drittel so groß wie der in dieser Arbeit ermittelte Wert ($0,6 \Omega \text{ cm}^2$) ist. Die Autoren bestimmen ebenfalls den Durchgangswiderstand mittels Impedanzspektroskopie, aber im Gegensatz zu den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wird kein

Vanadium-Elektrolyt verwendet. Stattdessen wird die Membran drei Stunden lang in $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ getaucht und anschließend leicht gespült. Der Messwert bezieht sich daher auf eine in der Membran vorhandene $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -Lösung, die eine höhere Leitfähigkeit aufweist als der Vanadium-Elektrolyt. Sowohl Tang et al. [152] als auch Elgammal et al. [106] berichten, dass in der Membran vorhandene Vanadiumspezies die Leitfähigkeit der Membran verringern. Dies ist auf die komplexen Gleichgewichtsprozesse in der Membran zwischen Vanadium-Ionen, Schwefelsäure- und Sulfonsäuregruppen zurückzuführen. Hieraus erklärt sich die Diskrepanz zwischen dem von Vijayakumar et al. angegebenen und dem in dieser Arbeit ermittelten Wert. Der von Jiang et al. ermittelte ASR-Wert hingegen beträgt $0,52 \Omega \text{ cm}^2$ [76]. Diese Wissenschaftler verwenden einen Elektrolyten mit $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ Vanadium und $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei einem SoC von -50% . Die Vanadiumkonzentration ist somit niedriger als die des in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyten und daher entspricht der Unterschied zwischen beiden Werten der Theorie, dass der elektrische Widerstand mit zunehmender Vanadiumkonzentration zunimmt. Yu et al. [153], die einen Elektrolyten mit $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ Vanadium und einem SoC von -50% verwenden, bestimmen außerdem den ASR der NafionTM-Membranen NR-212 ($0,39 \Omega \text{ cm}^2$). Dieser Wert ist ebenfalls geringfügig höher als der in dieser Arbeit ermittelte Wert ($0,35 \Omega \text{ cm}^2$).

Werte für den ASR in der VFB sind auf der fumatech Homepage [78] für einige der in dieser Arbeit untersuchten Membranen zu finden. Hierbei spezifiziert fumatech die Messung des ASR bei einem SoC zwischen 50% und 60% und einer Entladestromdichte von $0,18 \text{ kA m}^{-2}$. Als Bezugselektroden für die EIS-Messung werden Platindrähte verwendet, die zwischen Membran und Elektrode positioniert sind. Der verwendete Elektrolyt ist eine $1,6 \text{ mol L}^{-1}$ Vanadiumlösung in $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Für die Membran F-1075-PK wird ein ASR von $0,65 \Omega \text{ cm}^2$ angegeben, was dem in dieser Arbeit ermittelten Wert von $0,62 \Omega \text{ cm}^2$ gut entspricht. Auch der Wert für die Membran FAP-450 von $0,72 \Omega \text{ cm}^2$ unterscheidet sich nur geringfügig von dem gemessenen ASR von $0,69 \Omega \text{ cm}^2$. Nur für die Membran FAP-375-PP ist der in dieser Arbeit ermittelte Widerstand ($0,44 \Omega \text{ cm}^2$) deutlich geringer als der vom Hersteller angegebene ASR ($0,85 \Omega \text{ cm}^2$). Aufgrund dieser Diskrepanz werden weitere Messungen mit neu zusammengebauten Zellen und anderen FAP-375-PP-Proben durchgeführt, um Messfehler zu identifizieren oder zu beseitigen. Jedoch bestätigen sich in jeder Wiederholungsmessung die niedrigeren Widerstände. Es könnte sein, dass die Leitfähigkeit des in FAP-3*

verwendeten Ionomers stark vom Sulfatgehalt abhängt, der in dieser Studie mit 4 mol L^{-1} höher ist als in dem von fumatech verwendeten Elektrolyten. Tang et al. [152] stellten fest, dass es eine optimale Schwefelsäurekonzentration für die NafionTM-Membran N117 gibt, da es einen Kompromiss zwischen steigender Protonenkonzentration und sinkender Protonenmobilität gibt. Schwefelsäure kann durch ihre Ionisierung Protonen bereitstellen und gleichzeitig den Wassergehalt der Membran reduzieren. Elgammal et al. [106] haben die Membranleitfähigkeit von NafionTM mit Vanadium-Elektrolyt in verschiedenen Säurekonzentrationen gemessen. Es stellte sich heraus, dass bei hohen Säurekonzentrationen die Membranleitfähigkeit bei steigender Vanadiumkonzentration deutlich weniger abnimmt als bei niedrigerer Säurekonzentration. Die Membranleitfähigkeit wird somit von der Sulfat- und Vanadiumkonzentration bestimmt, wobei diese Abhängigkeit höchstwahrscheinlich von der Art der Membran abhängt.

5.2 Vanadium-Diffusionskoeffizienten

Die Vanadiumpermeabilität durch den Separator wird im stromlosen Zustand für zwei NafionTM-Membranen unterschiedlicher Dicke untersucht, um den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen und den Einfluss der Membrandicke zu analysieren.

Messmethode

Für die Ermittlung der Vanadiumpermeabilität der NafionTM-Membranen N117 und NR-212 wird die in Abbildung 5.9 gezeigte Apparatur unter betriebsnahen, aber stromlosen Bedingungen verwendet. Diese stellt fünf Halbzellenpaare zur Verfügung, die jeweils durch eine Membran (\varnothing 8 mm, $A_{\text{Mem}} \approx 50 \text{ mm}^2$) getrennt sind. Durch die Parallelisierung der fünf Zellen ist es zum einen möglich, das Diffusionsverhalten einer Membran bei unterschiedlichen Anfangsbedingungen (Variation des SoC) oder das verschiedener Materialien gleichzeitig zu untersuchen und zum anderen Reproduzierbarkeitsversuche simultan durchzuführen. Jede Halbzelle wird mit einer Elektrolyt-Lösung (jeweils PE und NE), die auch in der VFB Anwendung findet, mit je 4,5 mL (Füllstandshöhe $\approx 5,5 \text{ cm}$) befüllt. Die Versuche werden bei einer Raumtemperatur von ungefähr 22°C durchgeführt. Die gesamte Apparatur wird mit befeuchtetem Stickstoff gespült. Hierbei wird der Stickstoff in den Elektrolyten der einzelnen Halbzellen eingeleitet, damit diese jeweils durchmischt werden und sich somit kein Konzentrationsprofil an der Membran ausbildet. Für den Elektrolytraum wird daher ein ideales Rührkesselverhalten angenommen. Die Stickstoffspülung ist weiterhin erforderlich, damit der NE vor Oxidation durch Luftsauerstoff geschützt wird (Oxidation von V^{2+} - zu V^{3+} -Ionen [25]). Es wird ein befeuchteter Stickstoffstrom eingeleitet, damit die Elektrolyt-Lösungen nicht durch Austrag von Wasser aus dem System durch die Stickstoffspülung aufkonzentriert werden. Für eine Versuchsreihe werden alle Halbzellen auf die gleiche Füllstandshöhe mit Elektrolyt (PE oder NE) befüllt. Aufgrund der Stickstoffführung von einer Halbzelle zu anderen baut sich von Zelle 5 bis Zelle 1 ein steigender Druck auf, der jeweils um die Druckdifferenz der nächsten Zelle höher ist. Aus diesem Grund ist dieser Versuchsaufbau vor allem für hydraulisch dichte Separatoren geeignet. Als Ausgangszustände einer Messreihe werden SoC von ca. 90 %, 50 % und 10 % gewählt und mindestens zwei Mal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit überprüfen zu können. Es wird

außerdem untersucht, ob ein Alterungseffekt der Membran auftritt (Membran bereits zu Beginn der Messreihe mit Vanadium-Ionen gesättigt). Hierfür wird eine Versuchsreihe eines Anfangsladungszustands mit einer in der vorherigen Messreihe verwendeten Membran wiederholt. Für die Charakterisierung des Diffusionsvorgangs werden die Vanadium-Ionen-Konzentrationen in beiden Halbzellen regelmäßig über einen Zeitraum von einer Woche ermittelt (siehe Probenahmeprotokolle in Anhang C.1). Es werden sowohl im NE als auch im PE Proben (0,5 mL) entnommen, um den Gesamtvanadiumgehalt sowie die Konzentration der jeweils geladenen Spezies (V^{2+} im NE und VO_2^+ im PE) und somit den Ladungszustand zu ermitteln. Werden diese Werte über die Zeit aufgetragen, kann eine Vanadiumpermeabilität ermittelt werden. Insgesamt werden zwölf Versuchsreihen vermessen. Davon werden acht Messreihen mit der Membran N117 und vier mit NR-212 durchgeführt. Einzelne Versuchsreihen der Membran NR-212 werden mit unterschiedlichen Anfangsladungszuständen in den einzelnen Zellen gestartet.

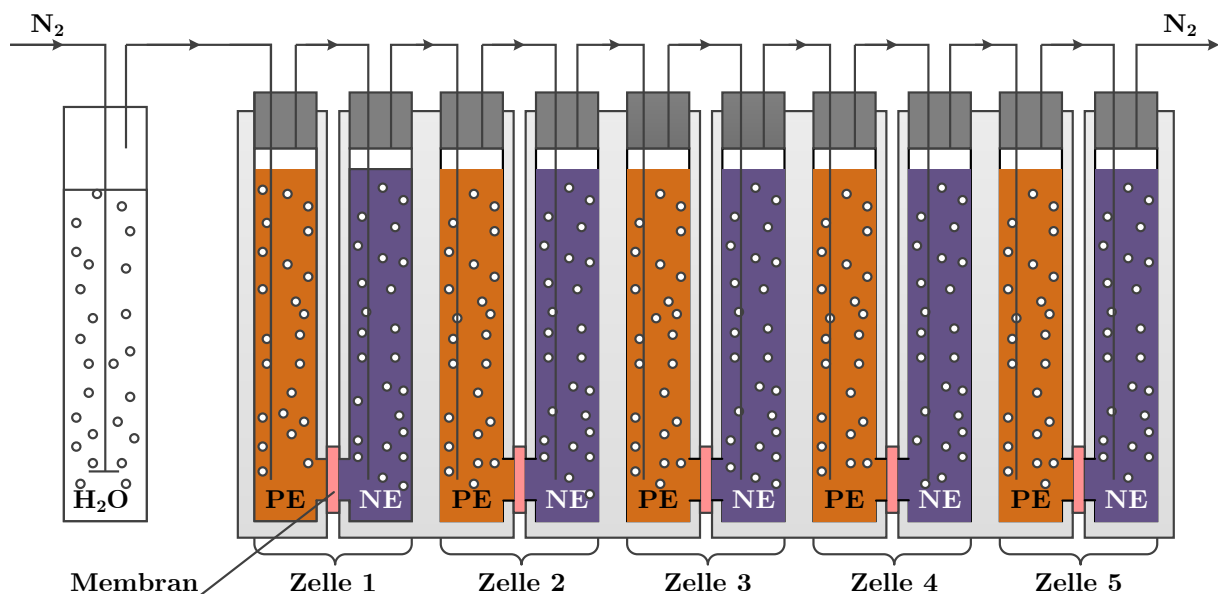
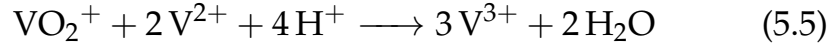
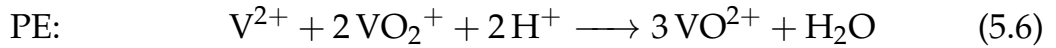


Abbildung 5.9: Schematischer Aufbau der Messapparatur zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten.

Durch die Diffusion von Vanadium-Ionen durch die Membran finden in der jeweils anderen Halbzelle Entladereaktionen statt [113]. Diffundieren VO_2^{2+} - und VO_2^+ -Ionen vom PE in den NE, führen folgende Reaktionen zur Selbstentladung der NE-Halbzelle:



Auf der positiven Elektrolytseite führen die folgenden Reaktionen durch die Diffusion von V^{2+} - und V^{3+} -Ionen zur Entladung der PE-Halbzelle:



Für die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten (D_i) und der Stoffdurchgangskoeffizienten (k_i) für die Komponenten i ($\text{V2} = \text{V}^{2+}$, $\text{V3} = \text{V}^{3+}$, $\text{V4} = \text{VO}^{2+}$, $\text{V5} = \text{VO}_2^+$) wird für die Stoffbilanzgleichungen die Volumenänderung durch die Diffusionsprozesse, welche weniger als 5 % beträgt, nicht berücksichtigt. Es wird lediglich die Volumenreduzierung durch die Probenentnahme für die Titration einberechnet, da diese eine instantane Änderung von mehr als 10 % bewirkt (0,5 mL bei ungefähr 4,5 mL Gesamtvolumen). Die Stoffdurchgangskoeffizienten k_i^{diff} ergeben sich mit der Annahme eines einfachen FICKschen Diffusionsverhaltens mit konstanten Diffusionskoeffizienten und der Annahme eines linearen Konzentrationsverlaufs über die Membrandicke (Gleichung 2.5) aus dem Verhältnis des Diffusionskoeffizientens D_i und der Membrandicke d_{Mem} (Gleichung 2.6). Die Konzentrationsänderungen dc_i/dt für die Vanadium-Ionen verschiedener Wertigkeiten ergeben sich durch die Bewegungen der einzelnen Spezies durch die Membran und die dadurch stattfindenden Reaktionen (Gleichungen 5.4 bis 5.7). Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.10 schematisch dargestellt. Nachfolgend sind die Berechnungen der Konzentrationsänderungen für die einzelnen Vanadiumspezies aufgeführt (Gleichung 5.8 bis 5.11). Hierbei entspricht A_{Mem} der aktiven Membranfläche ($2,25 \text{ cm}^2$), V_{El} dem Volumen in einer Halbzelle (zu Beginn der Messung ca. 4,5 mL) und \dot{n}_i dem Stoffmengenstrom der Komponente i durch die Membran. Anhand dieser Gleichungen wird numerisch ein Konzentrationsprofil erstellt, welches durch Änderung der Diffusionskoeffizienten an die Messergebnisse angepasst wird.

$$\frac{dc_{V2}}{dt} = \frac{A_{Mem}}{V_{El}} \cdot (-\dot{n}_{V2} - \dot{n}_{V4} - 2 \cdot \dot{n}_{V5}) \quad (5.8)$$

$$\frac{dc_{V3}}{dt} = \frac{A_{Mem}}{V_{El}} \cdot (-\dot{n}_{V3} + 2 \cdot \dot{n}_{V4} + 3 \cdot \dot{n}_{V5}) \quad (5.9)$$

$$\frac{dc_{V4}}{dt} = \frac{A_{Mem}}{V_{El}} \cdot (-\dot{n}_{V4} + 2 \cdot \dot{n}_{V3} + 3 \cdot \dot{n}_{V2}) \quad (5.10)$$

$$\frac{dc_{V5}}{dt} = \frac{A_{Mem}}{V_{El}} \cdot (-\dot{n}_{V5} - \dot{n}_{V3} - 2 \cdot \dot{n}_{V2}) \quad (5.11)$$

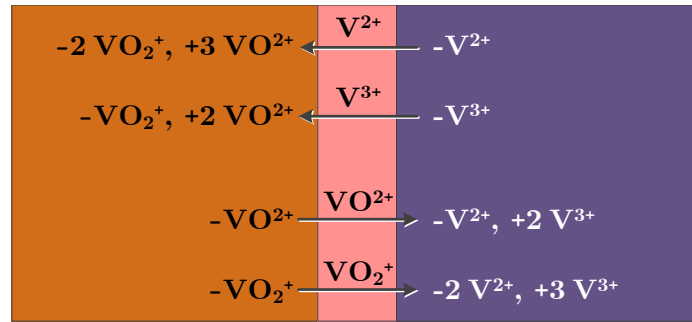


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung der Vanadium-Diffusionsvorgänge.

Für den Start einer Versuchsreihe werden die Halbzellen, die den PE enthalten, zuerst befüllt, bevor der NE in die verbliebenen Halbzellen gefüllt wird. Dadurch wird die Zeit, die der NE dem Luftsauerstoff ausgesetzt ist, möglichst gering gehalten. Während der Befüllungszeit wird eine Fläche von $0,64 \text{ cm}^2$ bei einem Elektrolytvolumen von ungefähr $4,5 \text{ mL}$ der Luft ausgesetzt. Das Befüllen und Anschließen der Messapparatur an den Stickstoffstrom ist dabei in weniger als fünf Minuten abgeschlossen und unterscheidet sich für die einzelnen Zellen geringfügig, was jedoch zu leicht unterschiedlichen SoC des NE in den Zellen führen kann. Für die Probenentnahme werden einige Halbzellen täglich geöffnet und somit dem Luftsauerstoff ausgesetzt. Dabei wird bei Zelle 5 NE gestartet und die Halbzellen nacheinander so weit geöffnet, wie es zur Probenentnahme notwendig ist (Probenentnahmeprotokoll, siehe Anhang C.1). Der Grund hierfür ist, dass sich in den Halbzellen durch die Stickstoffspülung ein Überdruck aufbaut, der durch das Öffnen abgebaut wird. Es muss deshalb vorsichtig jede einzelne

Halbzelle, beginnend bei der zuletzt mit Stickstoff versorgten Zelle, geöffnet werden, um ein Entweichen des Elektrolyten durch zu starke Gasblasenentwicklung zu vermeiden.

Ergebnisse

Zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten werden mittels der Gleichungen 2.5 und 2.6 die Stoffdurchgangskoeffizienten k_i mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate so angepasst, dass die Konzentrationsverläufe aller Messungen einer Membran abgebildet werden können. Einige Ergebnisse für die Validierung des Diffusionsmodells für die NafionTM-Membran N117 sind in Abbildung 5.11 graphisch dargestellt. Die Konzentrationsverläufe der weiteren Versuchsreihen sind im Anhang C.2 aufgeführt.

Es ist in Abbildung 5.11 zu erkennen, dass die berechneten Ergebnisse mit den gemessenen Werten gut übereinstimmen. Bei einem Anfangsladungszustand von 90 % (NE) bis 100 % (PE) sind die Konzentrationsänderung über die Versuchsdauer von sieben Tagen am stärksten. Dies ist zum einen darin begründet, dass hierbei der Konzentrationsgradient über die Membran am größten ist (so wie ebenfalls bei der Messung mit einem Anfangs-SoC von 10 %). Zum anderen liegt es daran, dass durch den Crossover Entladereaktionen stattfinden. Dadurch sinkt die Konzentration der geladenen Spezies nicht nur durch den eigenen Crossover, sondern zusätzlich durch die übertretenden Ionen der jeweils anderen Halbzelle. Dies erhöht gleichzeitig die Konzentrationen der entladenen Spezies. Außerdem ist zu sehen, dass die Konzentrationsabnahme im PE größer ist als im NE, was qualitativ darauf hindeutet, dass die Diffusion bei hohen SoC von NE zu PE stärker ist als umgekehrt. Bei einem niedrigen Anfangsladungszustand von 10 % sind die Konzentrationsänderungen geringer, jedoch sind hierbei die Gradienten im NE größer als im PE. Da in beiden Halbzellen überwiegend die entladenen Vanadium-Ionen vorliegen, bedeutet dies wiederum, dass der Diffusionsstrom der VO^{2+} -Ionen größer ist als der der V^{3+} -Ionen.

Die aus den Konzentrationsverläufen ermittelten Diffusionskoeffizienten D_i und Stoffdurchgangskoeffizienten k_i sind für beide Membranen in Tabelle 5.5 aufgeführt. Obwohl die Dicken beider Membranen sehr unterschiedlich sind (N117: 183 μm , NR-212: 50,8 μm), unterscheiden sich die Stoffübergangskoeffizienten der einzelnen Vanadium-Ionen wenig. Lediglich für die V^{3+} -Ionen ist ein erheblicher Unterschied zu erkennen. Da die Dicke der N117-Membran größer ist, wäre

jedoch zu erwarten, dass der Stoffübergang schlechter ist als bei der dünneren Membran NR-212. Interessanterweise ist der Stofftransport für die V^{3+} -Ionen in der dickeren Membran N117 jedoch wesentlich besser als für die dünnere Membran NR-212. Nur die VO_2^+ -Ionen weisen einen etwas besseren Stoffdurchgang bei der dünneren Membran auf. Für den Crossover der Vanadium-Ionen bedeutet dies, dass dieser nicht primär von der Membrandicke abhängt, sondern auch durch weitere Effekte bedingt ist. So könnte die Grenzschichtdicke an der Membran (durch Anziehung von Ionen durch die funktionellen Gruppen der Membranoberfläche) einen größeren Einfluss auf den Stofftransport über die Membran haben als die Membrandicke selbst. Auch andere Oberflächeneffekte, wie die Diffusionsgrenzschicht oder die elektrochemische Doppelschicht könnten eine wichtige Rolle spielen [19, 44]. Vermutlich wird es einen Grenzübergang geben, bei dem entweder die Materialdicke oder die Grenzschicht den Stoffübergang stärker beeinflusst. Je dicker die Membran ist, desto höher wird der Einfluss der Membrandicke sein.

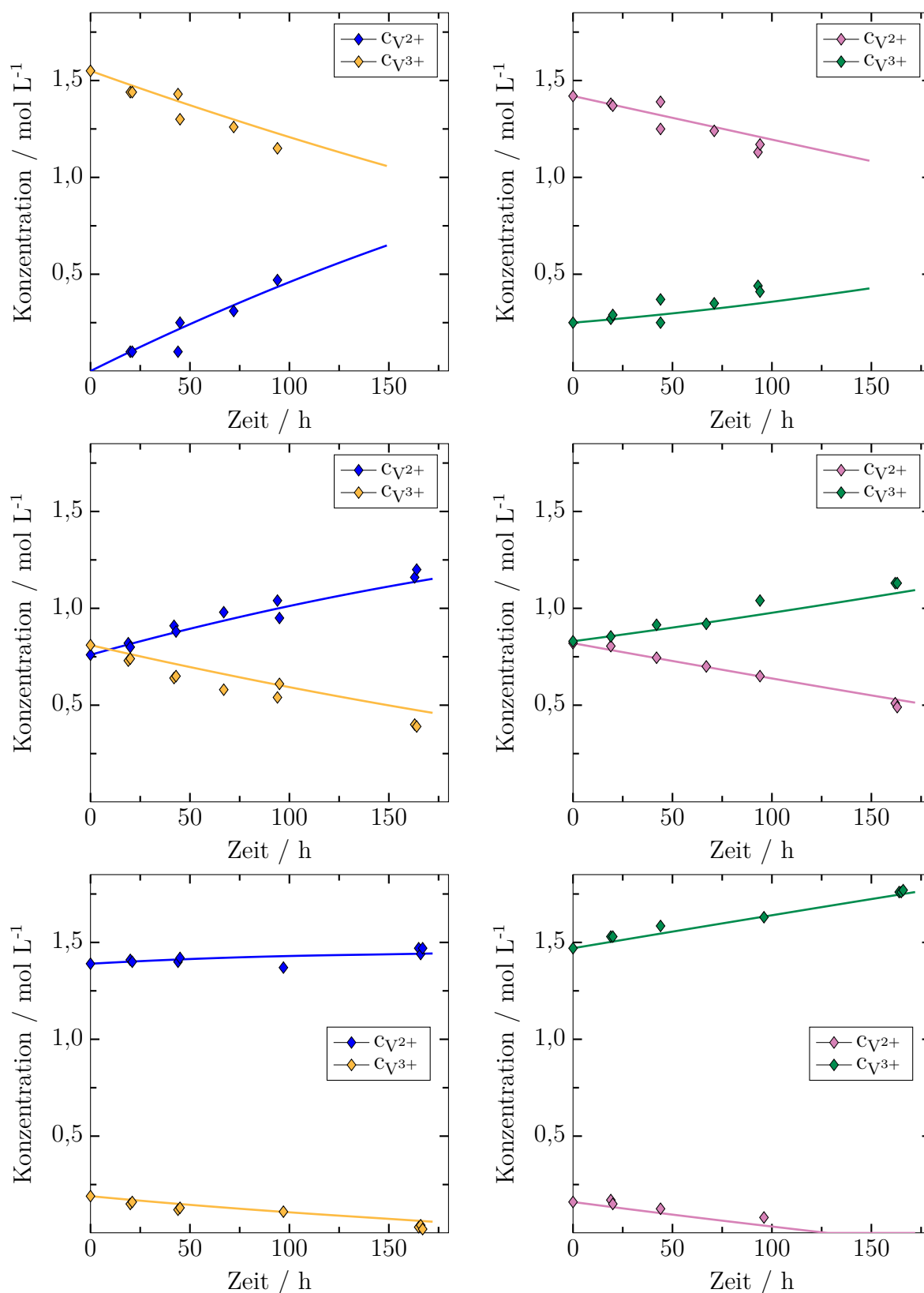


Abbildung 5.11: Messergebnisse (Symbole) und Berechnungen (Linien) der Konzentrationsverläufe zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten für die Membran N117 für den PE (links) und den NE (rechts) für die Anfangsladungszustände von oben: 90 % - 100 % (Versuchsreihe 02), Mitte: 50 % (Versuchsreihe 04) und unten: 10 % (Versuchsreihe 06).

Tabelle 5.5: Ermittelte Diffusionskoeffizienten und Stoffdurchgangskoeffizienten für die Membranen N117 und NR-212 im Vergleich zur Literatur.

<i>i</i>	N117			NR-212		
	D_i $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	k_i^{diff} m s^{-1}	Lit., k_i^{diff} m s^{-1} [107]	D_i $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	k_i^{diff} m s^{-1}	Lit., D_i $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ [154]
V^{2+}	$52,6 \cdot 10^{-13}$	$28,7 \cdot 10^{-9}$	$7,72 \cdot 10^{-9}$	$14,7 \cdot 10^{-13}$	$29,0 \cdot 10^{-9}$	
V^{3+}	$17,0 \cdot 10^{-13}$	$9,29 \cdot 10^{-9}$	$7,07 \cdot 10^{-9}$	$1,89 \cdot 10^{-13}$	$3,72 \cdot 10^{-9}$	
VO^{2+}	$35,3 \cdot 10^{-13}$	$19,3 \cdot 10^{-9}$	$32,3 \cdot 10^{-9}$	$9,75 \cdot 10^{-13}$	$19,2 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-12}$
VO_2^+	$9,04 \cdot 10^{-13}$	$4,94 \cdot 10^{-9}$	$14,1 \cdot 10^{-9}$	$3,22 \cdot 10^{-13}$	$6,35 \cdot 10^{-9}$	

Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass je nach Messmethode unterschiedliche Vanadium-Diffusionskoeffizienten erhalten werden [81, 107, 108, 154]. Chieng [107] hat im Rahmen seiner Dissertation Diffusionsmessungen in einer Dialysezelle durchgeführt, bei der in der einen Halbzelle eine Lösung mit 1 mol L^{-1} VOSO_4 und in der anderen Halbzelle 1 mol L^{-1} MgSO_4 jeweils in 2 mol L^{-1} H_2SO_4 enthalten sind. Die Konzentrationsänderungen werden mittels UV/VIS-Spektroskopie gemessen. Zwar wird durch den Einsatz von MgSO_4 die Ionenstärke beider Halbzellen ausgeglichen, wodurch der osmotische Druck reduziert wird, trotzdem führt die Verwendung unterschiedlicher Elektrolytlösungen vermutlich zu vom realen Betrieb verschiedenen Ergebnissen. Dennoch kann festgestellt werden, dass die ermittelten Parameter in der gleichen Größenordnung liegen wie die in dieser Arbeit ermittelten Werte. Auch Shi et al. [154] geben an, dass für die VO^{2+} -Permeabilität eine Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration vorliegt. So beträgt bei einer $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 -Lösung der Diffusionskoeffizient $2,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$, während dieser mit $6,7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ bei einer Konzentration von $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ mehr als doppelt so groß ist. Die Abhängigkeit der Permeabilität der VO^{2+} -Ionen von der Ionenkonzentration ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$ bis $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ VO^{2+}) für unterschiedliche Schwefelsäurekonzentrationen ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$, 1 mol L^{-1} und 2 mol L^{-1} H_2SO_4) wurde außerdem von Lawton et al. [108] mittels einer Dialysezelle untersucht. Dabei stellt sich zum einen heraus, dass bei geringer Konzentration der Schwefelsäure die Permeabilität stark von der VO^{2+} -Konzentration abhängt (ca. $14 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ bei $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ VO^{2+} und $8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ bei $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ VO^{2+}) und zum anderen, dass die Permeabilität mit steigender Sulfatkonzentration sinkt und die Abhängigkeit von der VO^{2+} -Ionenkonzentration geringer wird. Für eine 2 mol L^{-1} Schwefelsäurelösung ergibt sich eine Permeabi-

lität der VO^{2+} -Ionen von ungefähr $1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, was bei einer Membrandicke von $183 \mu\text{m}$ zu einem Stoffübergangskoeffizienten von $55 \cdot 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$ führt. Dieser Wert weicht somit sogar stärker von den in dieser Arbeit ermittelten Werten ab als die von Chieng angegebenen Wert [107]. Es wird somit deutlich, dass der Messaufbau eine erhebliche Rolle für die Bestimmung des Stoffübergangs der Vanadium-Ionen spielt. So wird bei Verwendung einer Dialysezelle ein wesentlich besserer Stoffübergang ermittelt als für betriebsnahe Versuchsaufbauten mit Vanadium-Elektrolyt in beiden Halbzellen.

6 Modellierung der Crossover-Prozesse

Um die Transportprozesse durch einen Separator während des Betriebs einer VFB zu beschreiben, wird im Zuge dieser Arbeit ein Modell für die CEM Nafion™ N117 entwickelt, das mit eigenen Messungen durch Anpassung geeigneter Parameter validiert wird und mit dem anschließend geeignete Kapazitätsausgleichsmethoden bewertet werden. Für die Modellierung wird das Programm MATLAB R2018a verwendet. Das Modell entspricht dem Aufbau einer VFB mit den im Prüfstand vorliegenden Bedingungen bezüglich Abmaßen, Materialeigenschaften und Betriebszuständen. Die Bilanzräume sind schematisch in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Halbzellen werden sehr schnell mit Elektrolyten durchströmt (400 mL min^{-1} bei einer Zellhöhe von 10 cm), sodass lokale Konzentrationsänderungen in der Zelle vernachlässigbar sind und ein 0-dimensionales Modell verwendet werden kann.

Das Modell ist aus fünf Untermodellen aufgebaut: Positiver Elektrolytspeichertank (PT), positive Elektrode (PE), Membran, negative Elektrode (NE) und negativer Elektrolytspeichertank (NT). Der Elektrolyt in den Tanks und in den Elektroden besteht aus Wasser, Schwefelsäure und den Vanadium-Ionen VO^{2+} und VO_2^+ in PT und PE sowie Vanadium-Ionen V^{2+} und V^{3+} in NT und NE. In dem Modell werden die folgenden Annahmen getroffen:

- alle Untermodelle werden als isotherm betrachtet
- der Elektrolyt ist inkompressibel
- das Modell ist 0-dimensional: Beschreibung der Halbzellen und Tanks durch ideal durchmischte Rührkessel (keine Konzentrations- und Temperaturgradienten)
- beide Elektroden haben das gleiche Volumen und die gleiche Porosität

- keine Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklungsreaktionen während des Ladevorgangs
- instantane Reaktionen
- konstanter Membranwiderstand während der Ladung und Entladung
- es finden keine elektrochemischen Reaktionen in den Tanks statt

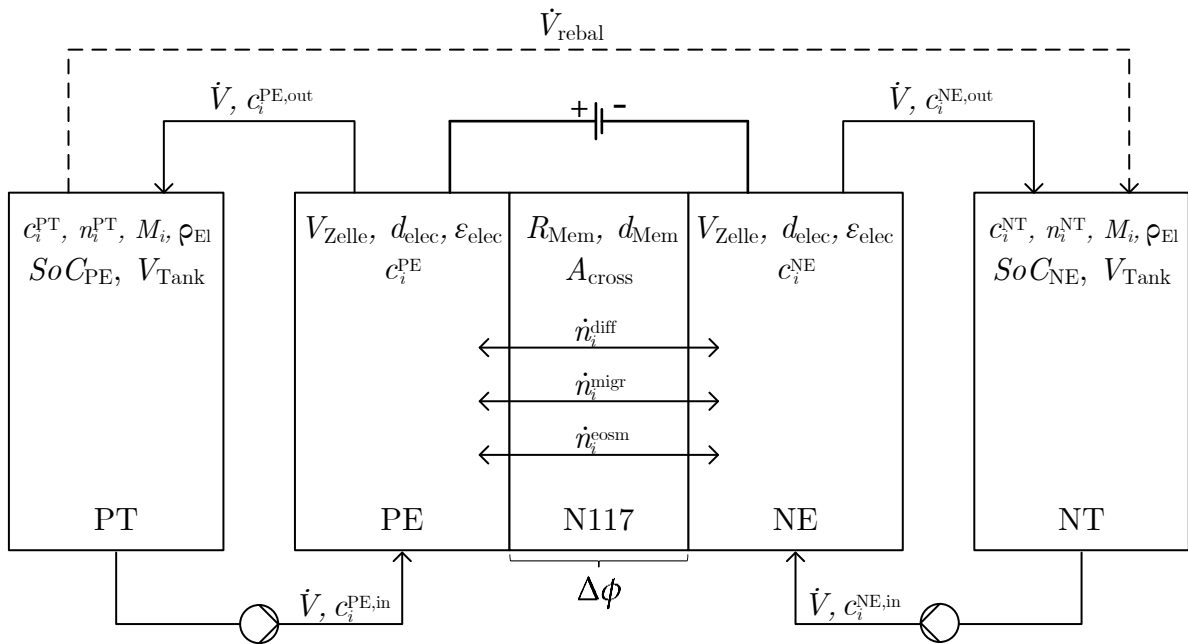


Abbildung 6.1: Schema der Modell-Bilanzräume.

Elektrolytspeichertank

Der in den Tanks befindliche Elektrolyt besteht aus den Spezies H_2O , H^+ , SO_4^{2-} sowie V^{2+} , V^{3+} für NT und VO^{2+} , VO_2^+ für PT. Die Spezieskonzentrationen und das Volumen in den Tanks ändern sich während des Betriebs der Batterie durch Konzentrationsveränderungen in der Zelle, die durch elektrochemische Reaktionen und Crossover verursacht werden. Die Konzentrations- und Volumenänderung sowie die Ladungszustände (vgl. Gleichungen 2.9 und 2.10) werden mit den folgenden Gleichungen beschrieben:

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{V} \cdot (c_i^{\text{in}} - c_i^{\text{out}}) \quad (6.1)$$

$$V_{\text{Tank}} = \sum_i \frac{n_i \cdot M_i}{\rho_{\text{El}}} \quad (6.2)$$

$$SoC_{\text{NE}} = \frac{c_{\text{V2}}^{\text{NT}}}{c_{\text{V2}}^{\text{NT}} + c_{\text{V3}}^{\text{NT}}} \quad (6.3)$$

$$SoC_{\text{PE}} = \frac{c_{\text{V5}}^{\text{PT}}}{c_{\text{V4}}^{\text{PT}} + c_{\text{V5}}^{\text{PT}}} \quad (6.4)$$

Die Gleichungen 6.1 bis 6.2 sind für beide Tanks gültig. Hierbei entspricht c_i^{out} der Konzentration der Spezies i im Elektrolyten, die den Tank verlässt (= die in die Elektroden eintretende Konzentration $c_i^{\text{PE,in}}$ bzw. $c_i^{\text{NE,in}}$), n_i der Stoffmenge der Spezies i im Tank, V_{Tank} dem Tankvolumen, \dot{V} dem Volumenstrom, c_i^{in} der Spezieskonzentration, die in den Tank gelangt (= die aus den Elektroden austretende Konzentration $c_i^{\text{PE,out}}$ bzw. $c_i^{\text{NE,out}}$), M_i der Molmasse der Spezies i und ρ_{El} der Elektrolytdichte (1350 kg m^{-3}). Die Gleichungen 2.9 und 2.10 sind allgemeingültig, aufgrund der Gegebenheiten in den Tanks jedoch aufgeteilt in PT (c_i^{PT}) und NT (c_i^{NT}).

Membran

Das Untermodell der Membran dient zur Beschreibung der Crossover-Vorgänge der Spezies V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} , VO_2^+ , H^+ und H_2O durch die Membran. Der Crossover wird durch drei Transportmechanismen verursacht: Diffusion, Migration und Elektroosmose (Konvektion). Die Mechanismen werden mit einfachen Ansätzen unter Verwendung geeigneter Stoffübergangskoeffizienten, die mit der jeweils treibenden Kraft multipliziert werden, beschrieben. Die Protonen bewegen sich außerdem durch die Membran, um einen Ladungsausgleich zwischen beiden Halbzellen zu erreichen. Aus diesem Grund wird die Protonenbewegung durch die Membran nicht mit den Crossover-Mechanismen, sondern lediglich getrieben durch den Ladungsunterschied beschrieben. Zu jedem Zeitpunkt ist die Ladung zwischen NE und PE aufgrund der Protonenbewegung ausgeglichen. Jedes Ion zieht beim Transport durch die Membran aufgrund seiner Hydrathülle zusätzlich Wasser mit (die Zahl der Wassermoleküle beträgt jeweils $\text{H}^+ = 2,5$,

$V^{2+} = 6$, $V^{3+} = 6$, $VO^{2+} = 5$, $VO_2^+ = 4$) [18, 155]. Für das Untermodell der Membran werden folgende zusätzliche Annahmen getroffen:

- die Membran ist hydraulisch dicht (experimentell überprüft, siehe Anhang D)
- es finden keine Reaktionen innerhalb der Membran statt
- Sulfat-Ionen bewegen sich nicht durch die Membran (da es sich um eine CEM handelt)
- die Konzentrationen an der Membranoberfläche entsprechen denen des Elektrolyten in der Elektrode
- es gibt keine Wechselwirkungen zwischen den Spezies in der Membran
- die Transportrichtung von PE zu NE wird als positiv definiert

Die Diffusionsvorgänge durch die Membran werden mit dem FICKschen Gesetz beschrieben. Für die Stoffübergangskoeffizienten k_i^{diff} für die Vanadium-Ionen werden die in Kapitel 5.2 ermittelten Werte verwendet. Der Diffusionsstrom \dot{n}_i^{diff} wird wie folgt berechnet:

$$\dot{n}_i^{\text{diff}} = k_i^{\text{diff}} \cdot (c_i^{\text{PE}} - c_i^{\text{NE}}) \cdot A_{\text{cross}} \quad (6.5)$$

Hierbei entspricht c_i der Konzentration in der Elektrode im PE (c_i^{PE}) oder im NE (c_i^{NE}) und A_{cross} der Membranquerschnittsfläche. Für die Migration und für die Elektroosmose ist die Potentialdifferenz an der Membran die treibende Kraft. Die Potentialdifferenz $\Delta\phi$ an der Membran wird mittels des OHMSchen Gesetzes bestimmt:

$$\Delta\phi = j \cdot d_{\text{Mem}} \cdot R_{\text{Mem}} \quad (6.6)$$

Hierbei ist d_{Mem} die Membrandicke und R_{Mem} der spezifische Membranwiderstand ($0,38 \Omega \text{ m}$, aus eigenen Messungen, siehe Kapitel 5.1). Die Richtung der Transportvorgänge ist somit von der Stromrichtung (Laden oder Entladen) abhängig. Beim Ladevorgang ist die Bewegungsrichtung vom PE zum NE:

$$\dot{n}_i^{\text{migr}} = c_i^{\text{PE}} \cdot \Delta\phi \cdot k_i^{\text{migr}} \cdot A_{\text{cross}} \quad (6.7)$$

$$\dot{n}_i^{\text{eosm}} = c_i^{\text{PE}} \cdot \Delta\phi \cdot k_i^{\text{eosm}} \cdot A_{\text{cross}} \quad (6.8)$$

während sich beim Entladevorgang die Spezies vom NE zum PE bewegt:

$$\dot{n}_i^{\text{migr}} = c_i^{\text{NE}} \cdot \Delta\phi \cdot k_i^{\text{migr}} \cdot A_{\text{cross}} \quad (6.9)$$

$$\dot{n}_i^{\text{eosm}} = c_i^{\text{NE}} \cdot \Delta\phi \cdot k_i^{\text{eosm}} \cdot A_{\text{cross}} \quad (6.10)$$

Der gesamte Stoffstrom jeder Spezies ergibt sich aus der Summe der einzelnen Transportmechanismen (vgl. Gleichung 2.4 und 2.12):

$$\dot{n}_i^{\text{Mem}} = \dot{n}_i^{\text{diff}} + \dot{n}_i^{\text{migr}} + \dot{n}_i^{\text{eosm}} \quad (6.11)$$

Elektrode

Jede Halbzelle besteht aus Vanadium ($\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ oder $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$), Wasser und Schwefelsäure. Der Elektrolyt wird durch die Halbzellen gepumpt und die aktive Spezies reagiert beim Laden / Entladen an einer porösen Kohlenstoffelektrode. Die Massenbilanz für beide Elektroden wird wie folgt beschrieben:

$$V_{\text{Zelle}} \cdot \frac{dc_i^{\text{out}}}{dt} = \dot{V} \cdot (c_i^{\text{in}} - c_i^{\text{out}}) + S_i \quad (6.12)$$

mit

$$V_{\text{Zelle}} = A_{\text{cross}} \cdot d_{\text{Elec}} \cdot \epsilon_{\text{Elec}} \quad (6.13)$$

Hierbei ist V_{Zelle} das Volumen einer Halbzelle, d_{Elec} die komprimierte Elektrodendicke, ϵ_{Elec} die Elektrodenporosität und S_i der Quellterm für jede Spezies. Der Quellterm beschreibt die Veränderungen der Speziesmengen in den Halbzellen, die hauptsächlich aufgrund der elektrochemischen Reaktionen (Gleichungen 3.1 und 3.2) stattfinden. Es finden jedoch auch Änderungen durch die Crossovervorgänge (Gleichungen 5.4 bis 5.7) statt. Aufgrund des Crossovers reagieren die geladenen Ionen (V^{2+} in NE und VO_2^+ in PE) mit den übertretenden Ionen der jeweils anderen Halbzelle, was eine Entladung in der jeweiligen Halbzelle zur Folge hat. Die Quellterme für die Stoffmengenänderungen im NE sind wie folgt:

$$S_{V2} = \frac{-j \cdot A_{\text{cross}}}{F} + \dot{n}_{V2}^{\text{Mem}} - \dot{n}_{V4}^{\text{Mem}} - 2\dot{n}_{V5}^{\text{Mem}} \quad (6.14)$$

$$S_{V3} = \frac{j \cdot A_{\text{cross}}}{F} + \dot{n}_{V3}^{\text{Mem}} + 2\dot{n}_{V4}^{\text{Mem}} + 3\dot{n}_{V5}^{\text{Mem}} \quad (6.15)$$

$$S_{H^+} = N_{H^+}^{\text{Mem}} - 4\dot{n}_{V4}^{\text{Mem}} - 2\dot{n}_{V5}^{\text{Mem}} \quad (6.16)$$

$$S_{H_2O} = N_{H_2O}^{\text{Mem}} + \dot{n}_{V4}^{\text{Mem}} + 2\dot{n}_{V5}^{\text{Mem}} + \sum_i \dot{n}_i^{\text{Mem}} \cdot \nu_{i,H_2O}^{\text{drag}} \quad (6.17)$$

Hierbei entspricht $\nu_{i,H_2O}^{\text{drag}}$ der Anzahl der Wassermoleküle, die mit der Spezies i durch die Membran transportiert werden. Die Quellterme für die Stoffmengenänderungen im PE lauten wie folgt:

$$S_{V4} = \frac{j \cdot A_{\text{cross}}}{F} - 3\dot{n}_{V2}^{\text{Mem}} - 2\dot{n}_{V3}^{\text{Mem}} - \dot{n}_{V4}^{\text{Mem}} \quad (6.18)$$

$$S_{V5} = \frac{-j \cdot A_{\text{cross}}}{F} + 2\dot{n}_{V2}^{\text{Mem}} + \dot{n}_{V3}^{\text{Mem}} - \dot{n}_{V5}^{\text{Mem}} \quad (6.19)$$

$$S_{H^+} = \frac{-2j \cdot A_{\text{cross}}}{F} - N_{H^+}^{\text{Mem}} + 2\dot{n}_{V2}^{\text{Mem}} \quad (6.20)$$

$$S_{H_2O} = \frac{j \cdot A_{\text{cross}}}{F} - \dot{n}_{H_2O}^{\text{Mem}} - 2\dot{n}_{V2}^{\text{Mem}} - \sum_i \dot{n}_i^{\text{Mem}} \cdot \nu_{i,H_2O}^{\text{drag}} \quad (6.21)$$

Elektrolyt-Überlauf als Kapazitätsausgleichsmethode

Als Kapazitätsausgleichsmethode wird ein kontinuierlicher Überlauf vom PT in den NT in das Modell implementiert. Hierfür wird die Gleichung 6.2 mit einem Term für den ein- bzw. ausgehenden Volumenstrom \dot{V}_{rebal} erweitert.

$$V_{\text{NT}} = \sum_i \frac{n_i \cdot M_i}{\rho_{\text{El}}} + \dot{V}_{\text{rebal}} \cdot dt \quad (6.22)$$

$$V_{\text{PT}} = \sum_i \frac{n_i \cdot M_i}{\rho_{\text{El}}} - \dot{V}_{\text{rebal}} \cdot dt \quad (6.23)$$

Aufgrund des Überlaufs finden hierbei auch Reaktionen im NT statt. Die Materialbilanzen aus Gleichung 6.1 werden wie folgt erweitert:

$$\dot{n}_w^{\text{rebal}} = \dot{V}_{\text{rebal}} \cdot c_i^{\text{PT}} \quad i = w \quad (6.24)$$

$$\frac{dn_i^{\text{NT}}}{dt} = \dot{V} \cdot (c_i^{\text{NT,in}} - c_i^{\text{NT,out}}) + \nu_{i,w} \cdot \dot{n}_w^{\text{rebal}} \quad (6.25)$$

$$\frac{dn_i^{\text{PT}}}{dt} = \dot{V} \cdot (c_i^{\text{PT,in}} - c_i^{\text{PT,out}}) - \dot{n}_w^{\text{rebal}} \quad i = w \quad (6.26)$$

Die Stoffmengenströme \dot{n}_w^{rebal} des Elektrolyt-Überlaufs ergeben sich aus dem vorgegeben Volumenstrom \dot{V}_{rebal} und den im PT vorliegenden Konzentrationen c_i^{PT} . Die im NT stattfindenden Entladereaktionen finden nach den Gleichungen 5.4 und 5.5 statt. Es ergeben sich die in Tabelle 6.1 aufgeführten stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{i,w}$, die die stöchiometrischen Veränderungen der Spezies i im NT durch den Zulauf der Spezies w aus dem PT beschreiben.

Tabelle 6.1: Stöchiometrische Koeffizienten $\nu_{i,w}$ für die Reaktionen im NT durch den Elektrolyt-Überlauf vom PT in den NT.

$\begin{array}{c} i \\ \backslash \\ w \end{array}$	V^{2+}	V^{3+}	H_2O	SO_4^{2-}	H^+
V^{2+}	1	0	0	0	0
V^{3+}	0	1	0	0	0
VO^{2+}	-1	2	1	0	-2
VO_2^+	-2	3	2	0	-4
H_2O	0	0	1	0	0
SO_4^{2-}	0	0	0	1	0
H^+	0	0	0	0	1

7 Kationenaustauschermembran

Das in Kapitel 6 beschriebene Modell wird mit Hilfe von Messungen in einem Prüfstand (der Fa. HORIBA FuelCon GmbH, Prüfstands-Nummer: pst 70508) validiert. Bevor die Messergebnisse für die Modellvalidierung gezeigt werden, wird nachfolgend zuerst der Aufbau des Prüfstands und der Prüfläufe vorgestellt.

7.1 Aufbau und Funktionen des Prüfstands

Der Prüfstand verfügt über vier Tanks aus denen mittels Zahnradpumpen (K21R 80 K TPM140, VEM motors Thurm GmbH) der Elektrolyt in eine elektrochemische Zelle gepumpt werden kann. Ein Foto der Anlage ist im Anhang in Abbildung E.1 und das R&I-Schema in Abbildung E.2 zu sehen. Ein Verfahrensfließbild ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass die beiden oberen Tanks jeweils grau gezeichnet sind. Diese sind in der Anlage vorhanden und werden zur Inertisierung mit Stickstoff (blaue Linien) überströmt, allerdings wird bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Prüfläufen lediglich der Elektrolyt aus dem jeweils unteren Tank zum Betrieb der VFB verwendet. Dadurch, dass jeweils zuerst die oberen Tanks mit Stickstoff durchströmt werden, nimmt der Stickstoffstrom bereits Wasser auf und verringert so einen Wasserausstrom aus den unteren Tanks. Der Tankinhalt wird jeweils mittels Magnetrührern kontinuierlich gemischt. Während einer Messung werden der Tankfüllstand (mit KSR Füllstands-Sensoren, die die Position eines Magnetschwimmers detektieren; FFG-T, KSR KUEBLER), die Elektrolytleitfähigkeit und -temperatur im Tank (JUMO CTI-500, induktiver Leitfähigkeits- und Temperatur-Messumformer, JUMO GmbH & Co. KG) online erfasst. Zur möglichen Temperaturregelung des Elektrolyten sind alle Tanks mit einem Doppelmantel ausgestattet, durch den von einem Thermostaten (K6-NR, Peter Huber Kältemaschinenbau GmbH) temperiertes Wasser strömt (rote Linien). In den Elektrolytleitungen zur und von der elektrochemischen Zelle wird außerdem der Druck gegen den Atmosphärendruck als Überdruck (DMK 331, DRUCK & TEMPERATUR Leitenberger GmbH)

online gemessen. In der Zelle, die eine aktive Fläche von 100 cm^2 ($10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$) aufweist, sind weiterhin jeweils im Einlauf- und Auslaufkanal Temperatursensoren eingebracht, die die Elektrolyttemperatur in der Zelle aufnehmen. Diese Temperatursensoren sind im Verfahrensfließbild nicht dargestellt. Es werden in dieser Arbeit zwei verschiedene Prüfläufe verwendet, die mit dem Prüfstand durchgeführt werden: Lade-/ Entladezyklen und U - j -Kennlinien. Für diese beiden Messmethoden werden jeweils Prüfprotokolle erstellt, wodurch die Prüfläufe automatisiert durchgeführt werden. Sofern nicht anders spezifiziert, werden die Lade-/ Entladezyklen bei konstanter Temperatur und konstantem Volumenstrom (400 mL h^{-1}) aufgenommen. Während des Lade- und Entladevorgangs wird ein konstanter Strom angelegt, bis die Spannungsgrenze erreicht wird ($0,8\text{ V}$ für den Entladevorgang und $1,8\text{ V}$ für den Ladevorgang). Nach Erreichen dieser Grenzwerte wird eine Messung des OCV-Werts durchgeführt und anschließend werden zwei Impedanzspektren aufgezeichnet, bevor das Vorzeichen des Stroms umgekehrt und ein neuer Lade- oder Entladevorgang gestartet wird. Es werden mehrere Zyklen gefahren, wobei ein Zyklus aus je einem Lade- und einem Entladevorgang besteht. Damit zu Beginn jeder Messung näherungsweise gleiche Bedingungen vorliegen, werden beide Tankinhalte durch mehrmaliges Umpumpen equilibriert, sodass in beiden Tanks ein Elektrolyt mit einer äquimolaren Zusammensetzung aus V^{3+} und VO^{2+} vorliegt. Das erste Auf- und Entladen wird hierbei als Zyklus 0 bezeichnet.

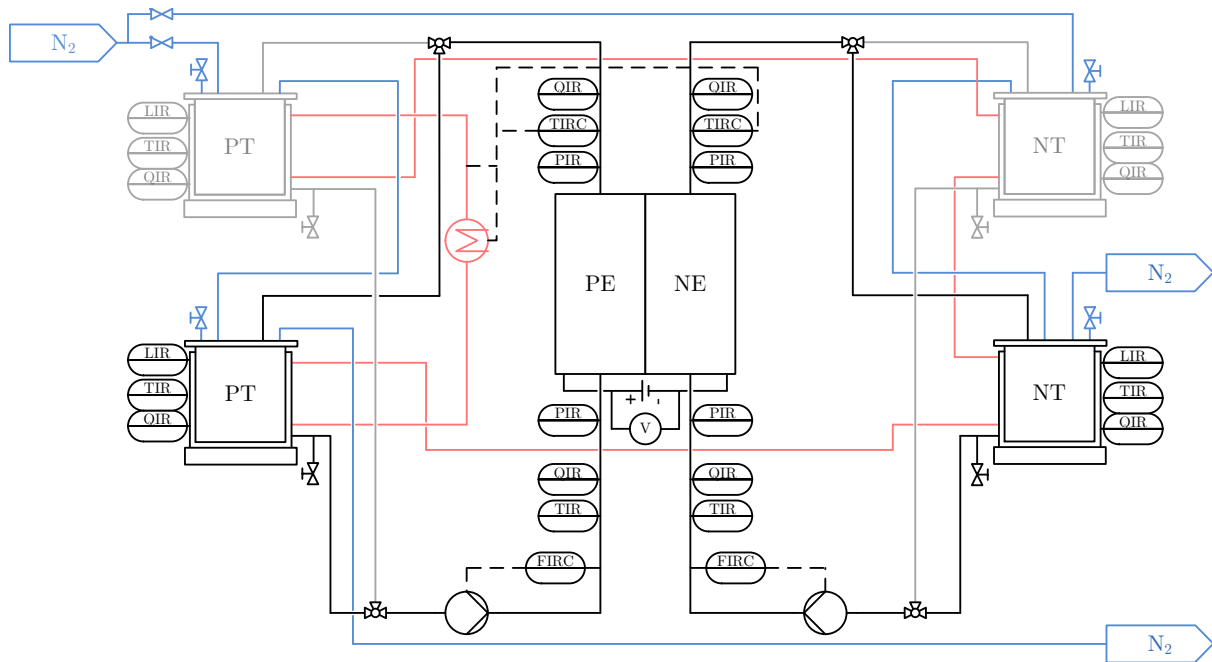


Abbildung 7.1: Verfahrensfließbild des FuelCon-Prüfstands.

Um zu ermitteln, wie leistungsfähig eine elektrochemische Zelle ist, ist die Aufzeichnung von U - j -Kennlinien eine gängige Messmethode. Im Rahmen dieser Arbeit werden die U - j -Kennlinien in einem Spannungsbereich von 0,6 V bis 2,0 V mit einer Schrittweite von ± 50 mV für unterschiedliche Ladungszustände aufgenommen. Die Aufzeichnung beginnt mit einer Spannung von 1,3 V, was ungefähr der Leerlaufspannung entspricht, die mit einer Schrittweite von ± 50 mV alternierend verändert wird (1,30 V, 1,35 V, 1,25 V, 1,40 V, 1,20 V, ...). Jeder Spannungswert wird für 60 s konstant gehalten, sodass ein ausreichend konstanter Strom erreicht wird und gleichzeitig die resultierenden Änderungen des Ladungszustands gering gehalten werden. Der Wechsel zwischen hohen und niedrigen Spannungen führt zu einem ständigen Wechsel zwischen Lade- und Entladeströmen, was die Änderungen des Ladungszustands insgesamt minimiert. Daher ist diese Messmethode vorteilhaft gegenüber der linearen Aufzeichnung von U - j -Kennlinien. Hier würde der Elektrolyt bei Aufzeichnung mit steigenden Spannungswerten zuerst kontinuierlich entladen und anschließend (bei Überschreiten der Spannung von ungefähr 1,3 V) geladen werden, sodass kein konstanter Ladungszustand für die Kennlinie angenommen werden kann. Der verwendete Spannungsbereich von 0,6 V bis 2,0 V deckt den gesamten Bereich ab, in dem die VFB sinnvoll betrieben werden kann. Die Spannungsgrenze von 1,8 V, die für die Lade- / Entladezyklen verwendet wird (vgl. Kapitel 2.3), kann hierbei überschritten werden, ohne dass die Elektrode und die Monopolar-

platten einen erkennbaren Schaden erleiden (es ist keine sichtbare Veränderung der Elektrodenoberfläche zu erkennen und das elektrochemische Verhalten bleibt konstant), was mit der geringen Messzeit je angefahrenem Punkt begründet werden kann. Bei Erreichen einer gewissen Spannung, die abhängig von den Überspannungen ist, nimmt die O_2 -Entstehung im positiven Elektrolyten zu, was zur Oxidation der Elektroden und Monopolarplatten führt. Dies verursacht irreversible Schäden der Materialien. Je niedriger die Spannungsgrenze für unterschiedliche Messmethoden gewählt wird, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit einer O_2 -Entstehung. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit für die Lade- / Entladezyklen, bei denen die Zelle über lange Zeiträume (mehrere Stunden) einer Spannung ausgesetzt ist, eine obere Spannungsgrenze von 1,8 V gewählt, während für die U - j -Kennlinien eine Grenze von 2,0 V verwendet werden kann.

Vor der Aufzeichnung der U - j -Kennlinie eines Ladungszustands werden außerdem EIS-Messungen durchgeführt. Diese werden nach der in Kapitel 5.1 beschriebenen Methode ausgewertet. Vor der Messung wird der Elektrolyt durch mehrmaliges Umpumpen zwischen den Tanks auf eine gleiche Zusammensetzung und einen Ladungszustand von annähernd -50% gebracht. Anschließend wird der Elektrolyt durch Anlegen einer konstanten Spannung von 1,8 V auf einen Ladungszustand von ungefähr 90% geladen. Der Ladungszustand und die Vanadiumkonzentration beider Elektrolyte wird mittels Redoxtitration überprüft [141]. Nach dem Aufladen der Zelle startet die Charakterisierung mit der Aufzeichnung eines EIS-Spektrums, aus dem der Zellwiderstand und die kinetischen Widerstände ermittelt werden können. Im Anschluss wird die erste U - j -Kennlinie aufgezeichnet. Anschließend folgt die Aufzeichnung eines weiteren EIS-Spektrums und der nachfolgenden U - j -Kennlinie eines neuen Ladungszustands. Insgesamt werden U - j -Kennlinien für fünf Ladungszustände aufgezeichnet. Um einen neuen Ladungszustand einzustellen, wird der Elektrolyt zwischen den Messungen durch Anlegen einer Spannung von 0,8 V entladen. Die Leitfähigkeit des PE, welcher online aufgezeichnet wird, dient hierbei zur Abschätzung des erreichten Ladungszustands. Die Leitfähigkeitsgrenzen werden vor der Messung im Prüfprotokoll definiert. Da die Leitfähigkeit keine eindeutige Auskunft über Ladungszustand und Vanadiumkonzentration liefert, werden während der Messung bei einzelnen Ladungszuständen Elektrolytproben genommen, die durch Redoxtitration analysiert werden. Um anschließend die korrekten Ladungszustände aller Messungen angeben zu können, werden die aufgezeich-

neten Leitfähigkeits- und Temperaturwerte sowie der ermittelte Ladungszustand in die empirische Gleichung nach [133] eingesetzt:

$$SoC = \frac{\sigma - C \cdot T - D}{A \cdot T + B} \cdot 100 \% \quad (7.1)$$

Hierbei entspricht σ der Elektrolytleitfähigkeit in mS cm^{-1} , T ist die Temperatur in $^{\circ}\text{C}$ und A , B , C sowie D sind empirische Koeffizienten, wobei die Koeffizienten A ($0,705 \text{ mS cm}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ für den NE und $1,8 \text{ mS cm}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ für den PE) und C ($2,6176 \text{ mS cm}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ für den NE und $4,6713 \text{ mS cm}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ für den PE) konstant gehalten werden und die Koeffizienten B und D so angepasst werden, dass der berechnete Ladungszustand dem experimentell durch die Probenahme ermittelten Wert entspricht. Hierdurch können für alle fünf Ladungszustände korrekte Werte angegeben werden.

Messzellen zur Modellvalidierung

Zur Modellvalidierung werden Lade- / Entladezyklen mit zwei unterschiedlichen Zellen (KS16 und KS21) im FuelCon-Prüfstand durchgeführt. Beide Zellen weisen eine aktive Fläche von $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ auf. Als Membran wird jeweils Nafion™ N117 verwendet, die vor dem Einbau in die Zelle für mindestens 24 Stunden in 1 Gew.-%iger H_2SO_4 -Lösung eingelegt wird. In beiden Zellen findet ein interdigitales Strömungsfeld (ID10) in den Monopolarplatten Anwendung (siehe Abbildung 7.2). Bei einem interdigitalem Strömungsfeld sind linear verlaufende Kanäle in der Mono- bzw. Bipolarplatte eingebracht. Der Elektrolyt strömt von unten in den Eingangskanal und von dort in die mit dem Einlauf verbundenen Kanäle. Diese Kanäle sind jedoch nicht mit dem Ausgangskanal verbunden, sondern enden kurz davor, sodass es eine Barriere für den Austritt gibt. Der Elektrolyt ist gezwungen, den Kanal zu verlassen und durch den benachbarten Kanal in den Ausgangskanal zu gelangen. Durch diese Struktur findet eine bessere Ausnutzung der Elektrode im Vergleich zu parallelen Kanälen, die vom Einlauf zum Auslauf verbunden sind, statt. Es ist auch möglich, eine VFB ohne Strömungsfelder zu betreiben. Hierbei fließt der Elektrolyt komplett durch die Elektrode, was allerdings zu hohen Druckverlusten führt. Die Stegbreite des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Strömungsfelds beträgt 10 mm , die Kanalbreite 1 mm und die Kanaltiefe 2 mm . In Abbildung 7.2 sind auf dem Foto der Monopolarplatte jeweils drei Öffnungen im Einlauf- und Auslaufkanal zu

erkennen. Die Elektrolytzu- und -abfuhr findet über die im Schema dargestellten Auslässe statt (rechts in Abbildung 7.2). In den mittleren Öffnungen werden jeweils Temperatursensoren (Pt100-Kabelsensor, HSRTD-3-100-A-2M, Omega Engineering GmbH) eingeführt. Diese sowie die dritte Öffnung werden dicht verschlossen, sodass kein Elektrolyt ausströmen kann. Über die dritte Öffnung könnte ein weiterer Sensor in die Zelle eingebracht werden. Beide Zellen werden bei einer Temperatur von 25 °C mit 400 mL h⁻¹ durchströmt. Daher gibt es innerhalb der Zelle vernachlässigbar kleine Konzentrationsänderungen durch den Lade- bzw. Entladevorgang. In Abbildung 7.2 ist eine vollständige Aufladung des PE von 0 % bis 100 % zur besseren Veranschaulichung dargestellt. In der Praxis wird eine VFB auf diese Art jedoch in der Regel nicht betrieben.

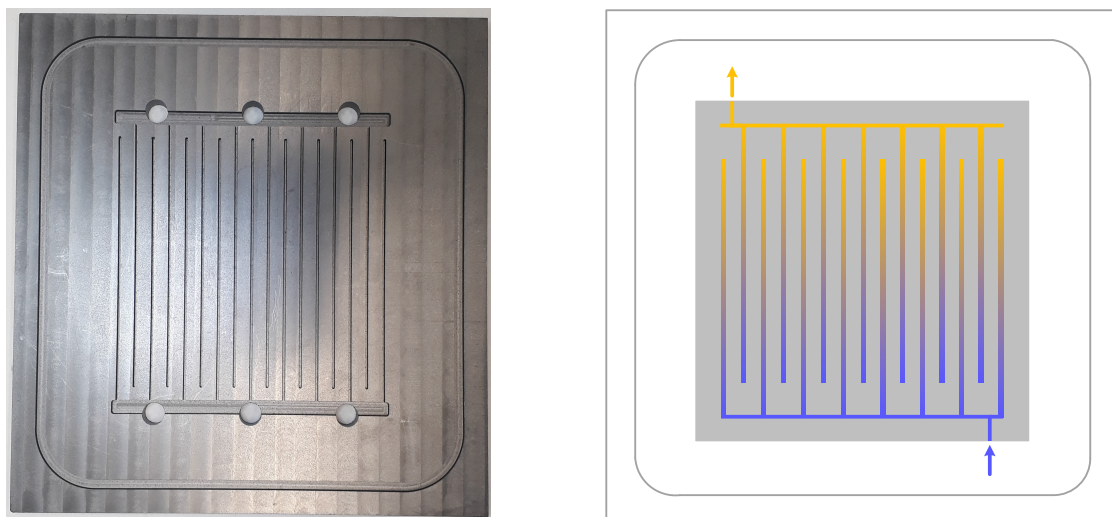


Abbildung 7.2: Monopolarplatte mit interdigitalem Strömungsfeld, links: Foto mit Strömungsfeld ID10, rechts: schematische Darstellung.

In beiden Zellen werden die Kohlenstofffilze Sigracell® GFD1.5EA von SGL Group als Elektroden verwendet, die eine Dicke von 1,5 cm aufweisen. In KS16 werden diese unbehandelt in die Zelle eingebaut, während die Filze in KS21 thermisch für sechs Stunden bei 400 °C unter Luftatmosphäre vorbehandelt werden. Durch die Verwendung von Zellrahmen der Dicke von 0,95 cm in beiden Zellen findet eine Kompression der Elektroden von 37 % statt. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Messungen mit der Zelle KS16 und KS21 ist die Vanadium-Konzentration des Elektrolyten. Diese beträgt 1,60 mol L⁻¹ während der Prüfläufe mit der Zelle KS16 und 1,52 mol L⁻¹ mit der Zelle KS21. Die gerin-

gere Konzentration bei den Messungen mit der Zelle KS21 ist mit dem Umbau der Tanks begründet, da hier die Peripherie mit demineralisiertem Wasser gespült wird und dem System im Anschluss nicht komplett entnommen werden kann.

7.2 Modellvalidierung

Das in Kapitel 6 beschriebene Modell wird mit zehn Lade- / Entladezyklen, die im FuelCon-Prüfstand mit der Membran N117 aufgenommen werden, validiert. Der Stofftransport durch die Membran ist vor allem durch die Parameter k_i^{diff} , k_i^{migr} und k^{eosm} gekennzeichnet. Die Diffusions-Stoffübergangskoeffizienten k_i^{diff} für die Vanadium-Ionen werden experimentell ermittelt (vgl. Kapitel 5.2, Tabelle 5.5). Mittels der Diffusionskoeffizienten ($D_i^{\text{diff}} = k_i^{\text{diff}} \cdot d_{\text{Mem}}$) lassen sich nach NERNST-PLANCK die Migrations-Stoffübergangskoeffizienten berechnen (Gleichungen 6.7, 6.9 und 7.2,).

$$k_i^{\text{migr}} = \frac{z_i \cdot F}{R \cdot T} \cdot \frac{D_i}{d_{\text{Mem}}} \quad (7.2)$$

Für die Modellvalidierung wird die Funktion lsqnonlin von MATLAB R2018a verwendet, die nach dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus den Parameter k^{eosm} so anpasst, dass die mit dem Modell erhaltenen Größen Füllstand, SoC und Vanadium-Stoffmenge in beiden Halbzellen mit den Messwerten aus der Messung KS16 (Membran N117, zehn Lade- / Entladezyklen bei $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$) bestmöglich übereinstimmen. Der aus dieser Optimierung erhaltene Parameter sowie die weiteren für die Berechnung notwendigen Stoffübergangskoeffizienten sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. Die berechneten und gemessenen Verläufe sind in den Abbildungen 7.3 bis 7.5 dargestellt. Hierbei ist die experimentell gemessene Stromdichte aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass mit jedem Zyklus der zeitliche Versatz zwischen gemessenen und berechneten Größen zunimmt. Außerdem ist zu erkennen, dass die berechneten Volumenänderung während des Lade- und Entladeprozesses größer sind, als es in der Realität der Fall ist. Insgesamt können die experimentelle Ergebnisse jedoch gut mit dem Modell abgebildet werden.

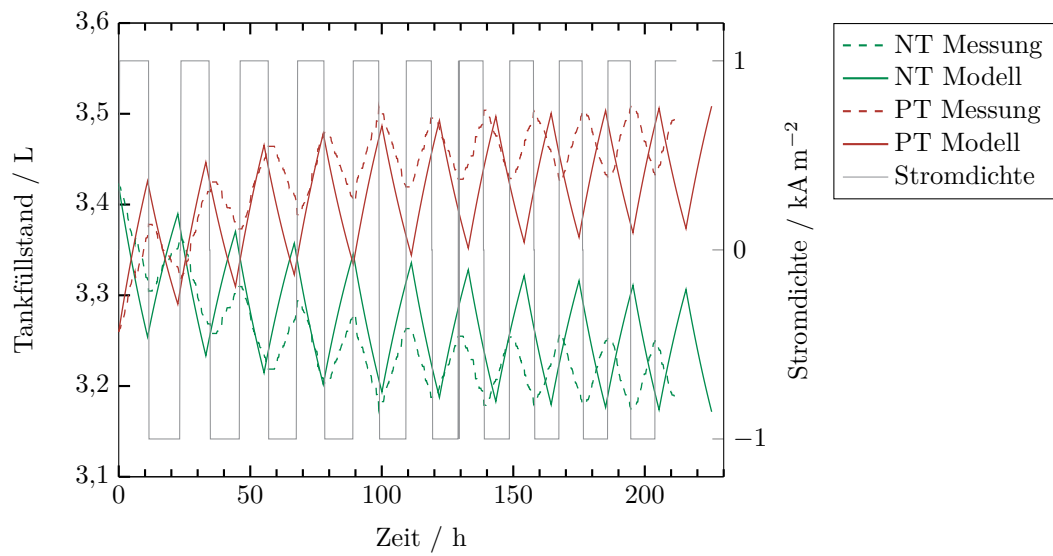


Abbildung 7.3: Experimentelle und berechnete Tankfüllstandsverläufe für PT und NT für zehn Zyklen bei Lade-/Entladestromdichten von $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$.

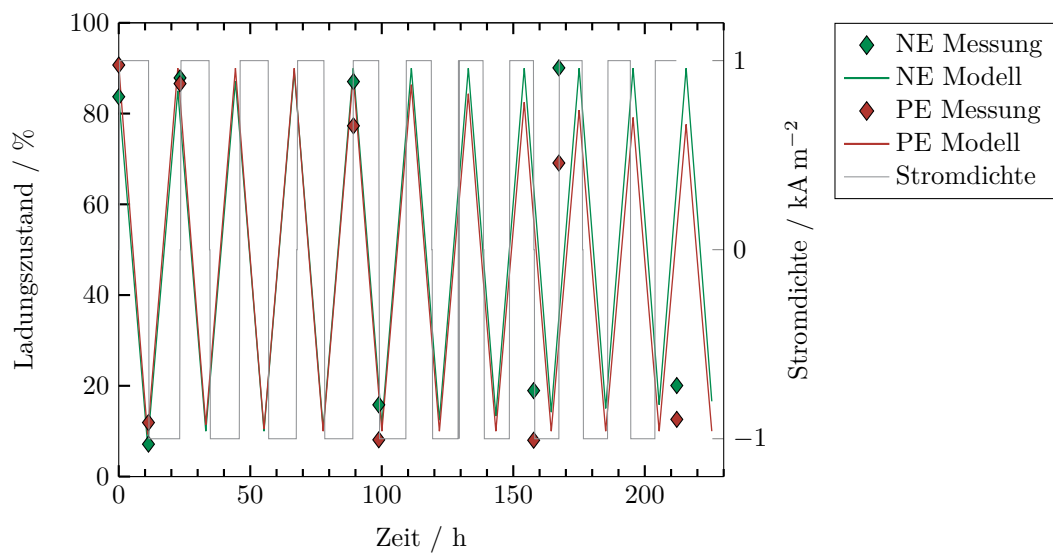


Abbildung 7.4: Experimentelle und berechnete SoC-Verläufe für PE und NE für zehn Zyklen bei Lade-/Entladestromdichten von $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$.

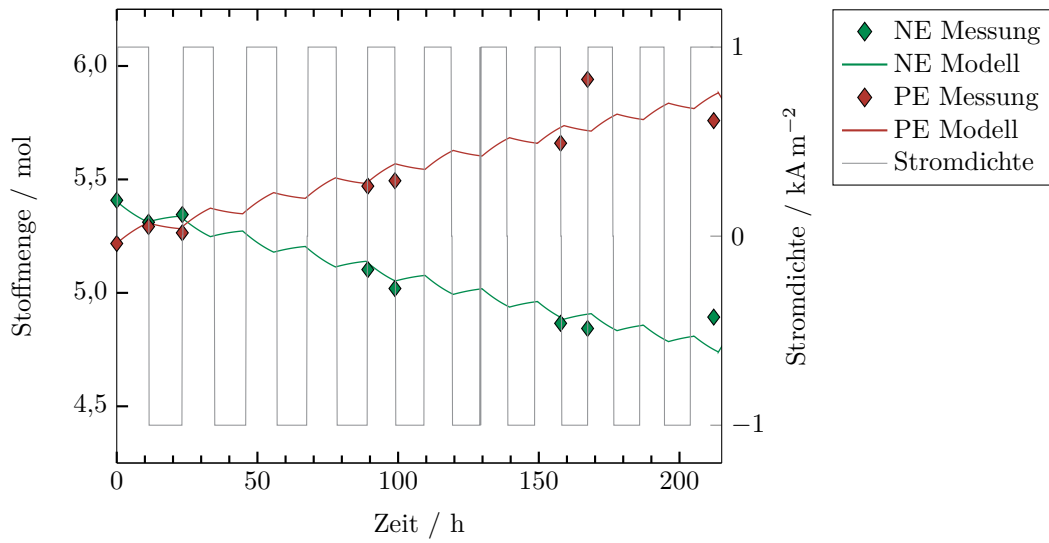


Abbildung 7.5: Experimentelle und berechnete Vanadiumgesamtstoffmengenverläufe für PE und NE für zehn Zyklen bei Lade-/Entladestromdichten von $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$.

Tabelle 7.1: Ermittelte Stoffübergangskoeffizienten für Diffusion, Migration und Elektroosmose mittels Modellvalidierung.

Größe	Wert
k_{V2}^{diff}	$28,7 \cdot 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$
k_{V3}^{diff}	$9,3 \cdot 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$
k_{V4}^{diff}	$19,3 \cdot 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$
k_{V5}^{diff}	$4,9 \cdot 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$
$k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{diff}}$	$3,14 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ [156]
k_{V2}^{migr}	$2,23 \cdot 10^{-6} \text{ m V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_{V3}^{migr}	$1,08 \cdot 10^{-6} \text{ m V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_{V4}^{migr}	$1,50 \cdot 10^{-6} \text{ m V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_{V5}^{migr}	$1,91 \cdot 10^{-7} \text{ m V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k^{eosm}	$3,44 \cdot 10^{-7} \text{ m V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Wird der Parameter $\nu_{\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}}^{\text{drag}}$ von 2,5 auf 1,5 reduziert, so wird erreicht, dass die Volumenänderungen während eines Lade- / Entladevorgangs geringer werden (siehe Abbildung 7.6), die SoC- und Stoffmengenverläufe bleiben hierbei annähernd gleich (siehe Abbildungen F.1 und F.2). Der Wassertransport durch die Membran ist ein sehr komplexer Vorgang. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Diffusionskoeffizient von Wasser durch die Membran sowie die Anzahl der Wassermoleküle, die mit den Vanadium-Ionen über die Membran mitgeführt werden, aus der Literatur entnommen ([18, 157, 158]). Wie Sun et al. beschreiben, gibt es weitere Transportvorgänge wie die Wasserbewegung durch die Membran aufgrund des osmotischen Drucks [18]. Eine Verringerung dieses Parameters zeigen Zawodzinski et al. [15] für NafionTM-Membranen bei unvollständiger Befeuchtung. Der Wassertransport durch die Membran steht jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit und wird daher vereinfacht durch die Diffusion sowie den Mittransport durch Protonen und Vanadium-Ionen durch die Membran beschrieben. Dies ist vermutlich der Grund, weshalb die Volumenverschiebung bei Annahme des häufig in der Literatur verwendeten Werts von $\nu_{\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}}^{\text{drag}} = 2,5$ zu groß ist und deswegen für das in dieser Arbeit entwickelte Modell verändert wird.

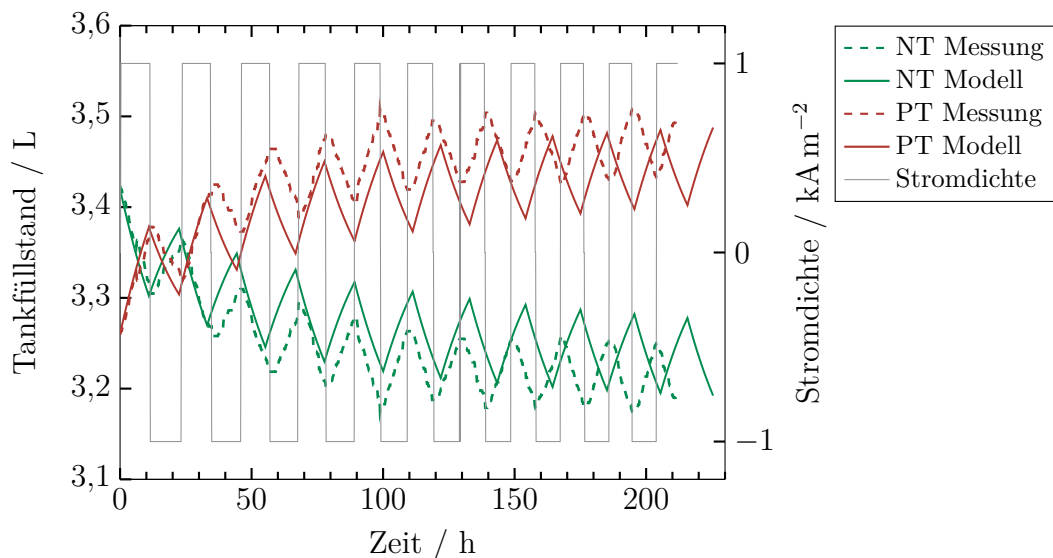


Abbildung 7.6: Experimentelle und berechnete Tankfüllstandsverläufe für PT und NT für zehn Zyklen bei Lade-/Entladestromdichten von $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$ und $\nu_{\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}}^{\text{drag}} = 1,5$.

Werden die ermittelten Parameter für eine Berechnung mit einer Stromdichte von 2 kA m^{-2} eingesetzt, werden die in den Abbildungen 7.7 bis 7.9 gezeigten Verläufe erhalten. Hierbei ist $\nu_{\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}}^{\text{drag}} = 1,5$. Die Messung wird mit der Zelle KS21 durchgeführt. Die gemessenen Stromdichten werden hier der Übersichtlichkeit halber nicht mit dargestellt.

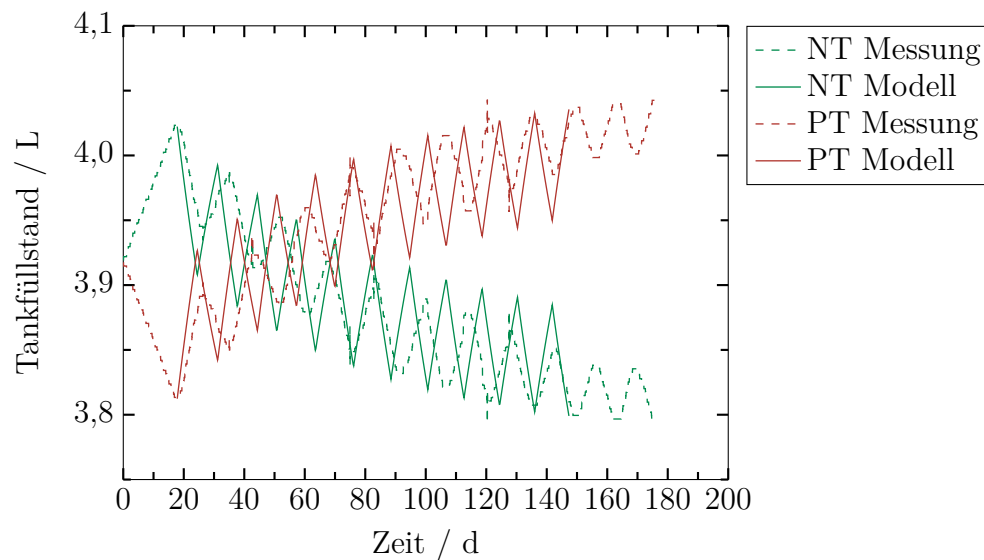


Abbildung 7.7: Experimentelle und berechnete Tankfüllstandsverläufe für PT und NT für zehn Zyklen bei Lade-/ Entladestromdichten von $\pm 2 \text{ kA m}^{-2}$.

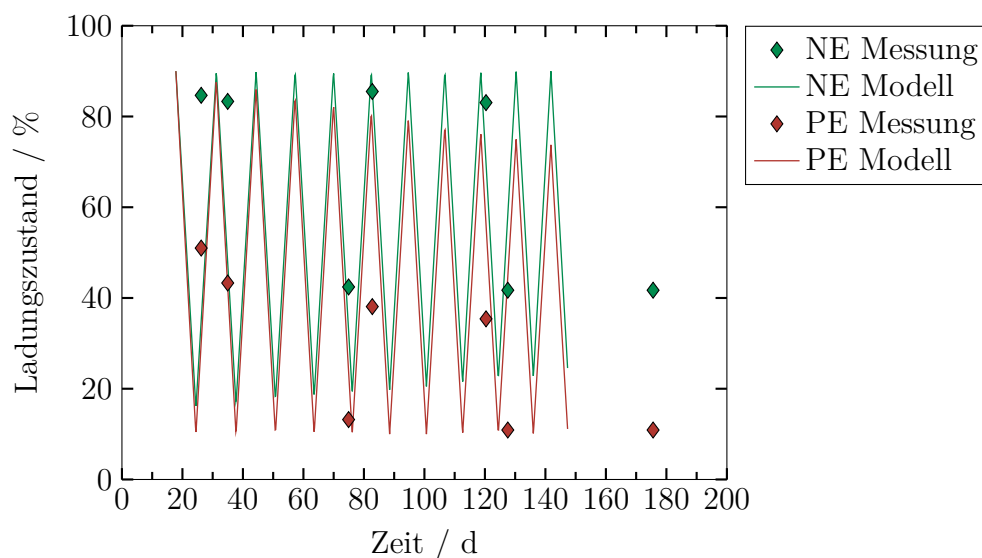


Abbildung 7.8: Experimentelle und berechnete SoC-Verläufe für PT und NT für zehn Zyklen bei Lade-/ Entladestromdichten von $\pm 2 \text{ kA m}^{-2}$.

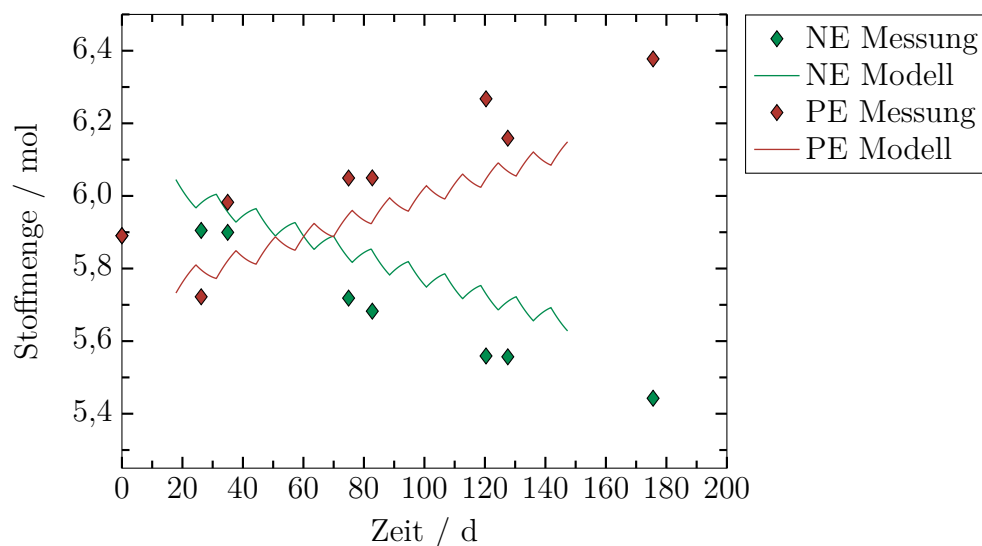


Abbildung 7.9: Experimentelle und berechnete Vanadiumgesamtstoffmengen-Verläufe für PT und NT für zehn Zyklen bei Lade-/ Entladestromdichten von $\pm 2 \text{ kA m}^{-2}$.

Bei der Berechnung von 10 Lade-/ Entladezyklen ist bereits ein zeitlicher Versatz zwischen Simulation und Versuch festzustellen. Mit der Zelle KS21 werden außerdem 100 Zyklen gefahren, sodass auch für einen längeren Betrieb ein Vergleich des Modells mit dem realen Verhalten möglich ist. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 7.10 bis 7.12 zu sehen. Die Zyklendauer ist in der Berechnung etwas höher als bei der Messung, dennoch werden die Verläufe in Tankfüllstand, SoC und Vanadium-Stoffmenge gut wiedergegeben. Es ist zu beachten, dass in dem in dieser Arbeit vorgestellten Modell SoC-Grenzen zum Umschalten zwischen Laden und Entladen eingesetzt werden. Im realen Betrieb hingegen werden Spannungsgrenzen verwendet. Im Modell müsste daher die resultierende Spannung berechnet werden, um eine bessere zeitliche Übereinstimmung zwischen Simulation und Realität zu erhalten. Dies erfordert jedoch eine umfangreiche Studie der Reaktionskinetik und weiterer im System auftretenden Überspannungen im laufenden Betrieb. So verursacht der Crossover eine Verdünnung der aktiven Spezies in einer Halbzelle (hier in der NE-Halbzelle). Hierdurch gelangt diese früher in den stofftransportlimitierten Bereich (vgl. U_j -Kennlinie, Kapitel 2.3), sodass eine Spannungsgrenze (hier 1,8 V beim Ladevorgang) früher erreicht wird als bei Elektrolyten ausgeglichener Vanadium-Gesamtkonzentration in beiden Halbzellen (in diesem Fall $1,6 \text{ mol L}^{-1}$). Bei der Messung von 100 Zyklen weist der NE bereits bei der ersten Probenahme, die nach dem 18. Zyklus genommen wird, einen SoC von weniger als 85 % nach dem Ladeprozess auf. Der PE hat zu diesem Zeitpunkt einen SoC von lediglich 51 %. Die obere Grenze von 90 % wird somit im realen Betrieb nicht mehr erreicht. Dadurch, dass der PE somit nicht vollständig geladen wird, erreicht dieser beim Entladen früher einen niedrigen SoC als der NE, sodass der PE im Entladeprozess in den stofftransportlimitierten Bereich kommt. Durch die durch den Crossover stetig verändernde Elektrolytzusammensetzung, ist eine Vorhersage der genau erreichten SoC-Grenzen nur mit einem gekoppelten Modell zwischen Crossover und Kinetik möglich. Nach 100 Zyklen hat der NE einen SoC von 83 % nach dem Ladevorgang und der PE 11 % nach dem Entladevorgang erreicht. Somit sind die getroffenen Annahmen des in dieser Arbeit entwickelten Modells ausreichend genau, um das Systemverhalten zu beschreiben und zu analysieren.

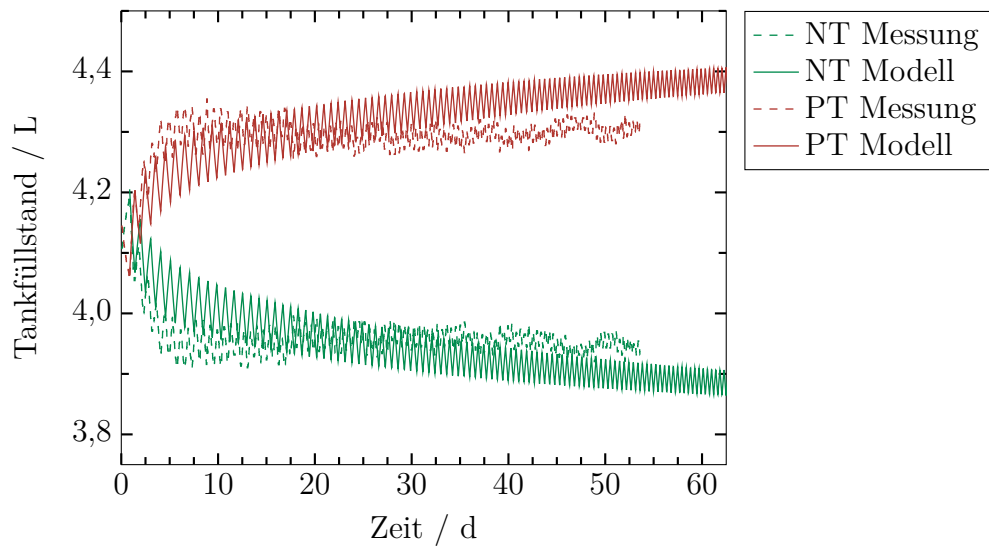


Abbildung 7.10: Experimentelle und berechnete Tankfüllstandsverläufe für PT und NT für 100 Zyklen bei Lade-/Entladestromdichten von $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$.

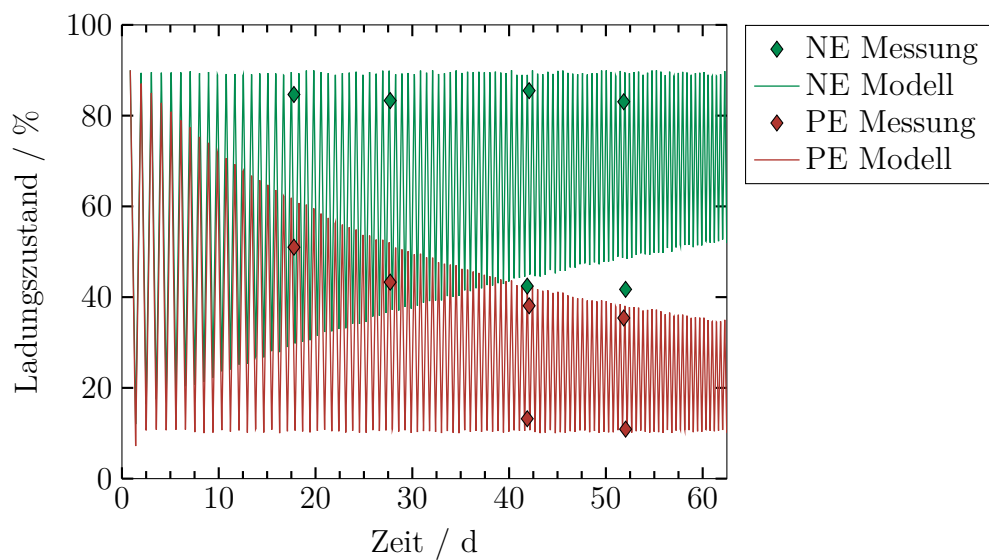


Abbildung 7.11: Experimentelle und berechnete SoC-Verläufe für PT und NT für 100 Zyklen bei Lade-/Entladestromdichten von $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$.

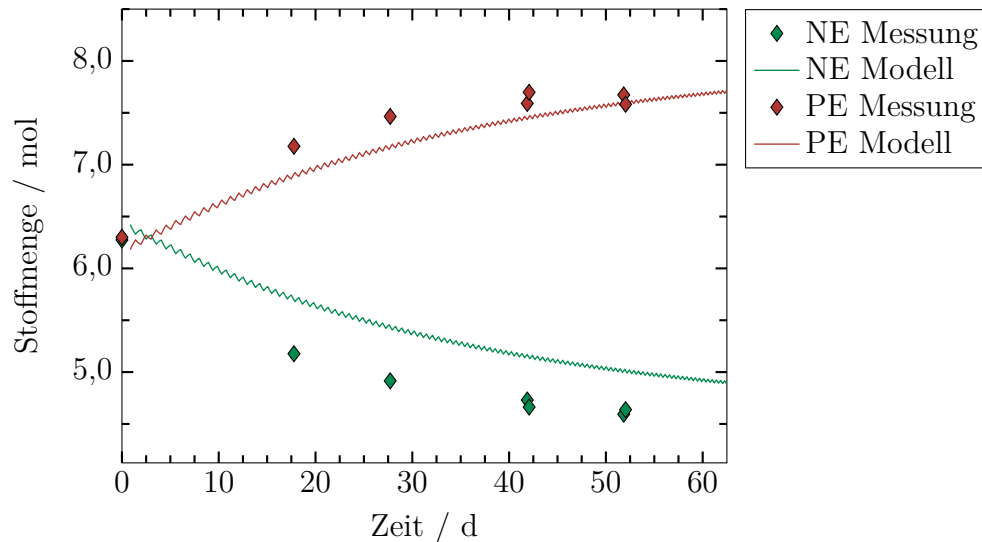


Abbildung 7.12: Experimentelle und berechnete Vanadiumgesamtstoffmengen-Verläufe für PT und NT für 100 Zyklen bei Lade-/Entladestromdichten von $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$.

Es hat sich zusammenfassend gezeigt, dass das Modell den realen Betrieb gut wiedergibt. Mit diesem Modell ist es möglich, den Crossover bei Verwendung einer NafionTM-Membran N117 zu berechnen und Vorhersagen zu den aus dem Crossover resultierenden Prozessverlauf zu treffen (Tankfüllstände, SoC, Vanadium-Stoffmengen und Wirkungsgrade).

Der Crossover setzt sich aus den Mechanismen Diffusion, Migration und Elektroosmose zusammen. Die Anteile dieser Mechanismen am Gesamt-Crossover sind für eine Stromdichte von 1 kA m^{-2} und 2 kA m^{-2} für jeweils den zweiten und 198. Zyklus in Abbildung 7.13 dargestellt. Die positiven Crossover-Ströme verlaufen hierbei von der PE- in die NE-Halbzelle (vgl. Kapitel 6). Als Ausgangssituation dieser Berechnung werden die Bedingungen vor der Messung mit Zelle KS16 verwendet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die unter Last wirkenden Crossover-Mechanismen Migration und Elektroosmose den Hauptanteil des gesamten Crossovers ausmachen. Dies bedeutet, dass die Crossover-Ströme durch eine Reduktion des Membranwiderstands verringert werden könnten, da hierdurch der Potentialgradient entlang der Membran kleiner wird (vgl. Gleichung 6.6). Die Diffusionsströme liegen für beide Stromdichten in der gleichen Größenordnung jeweils zu Beginn und zum Ende der 198 Zyklen. Die Netto-Bewegungsrichtung ist jeweils vom NE in den PE, was unter Betrachtung der Diffusionskoeffizienten zu erwarten ist (vgl. Tabelle 5.5). Auffällig ist, dass die Diffusionsströme nach 198 Zyklen einen geringen Anteil vom Anfangs-

wert ausmachen. Dies hängt mit der Verschiebung der jeweiligen Vanadium-Konzentrationen zusammen, da die NE-Zelle an aktiver Spezies verarmt, sodass V^{2+} , welches den größten Diffusionskoeffizienten aufweist, lediglich einen geringen Anteil am Crossover hat. Auch Oh et al. und Won et al. [37, 118] beschreiben mathematisch, dass die Migration einen erheblichen Einfluss auf den Vanadiumtransport innerhalb der Elektrode und auf den Crossover hat. Für den Transport der VO^{2+} -Ionen stellen Darling et al. [116] die Anteile der drei Mechanismen über Stromdichten von -10 kA m^{-2} bis 10 kA m^{-2} für die NafionTM-Membran NR-212 dar. Das hierfür zugrundeliegende Modell stützt sich auf Messungen von Sing [105, 159] mit einem $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ Vanadium- und $4,1 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 -Elektrolyten, mit dem in Spannungsgrenzen von 0,7 V und 1,65 V Zyklen bei unterschiedlichen Stromdichten gefahren werden. Es zeigt sich, dass die Diffusion bis zu Stromdichten von ungefähr 1 kA m^{-2} dominierend ist, der Anteil an migrationsbedingtem Crossover jedoch sehr stark ansteigt, sodass dieser bei höheren Stromdichten den größten Anteil ausmacht. Der elektroosmotische Stofftransport entspricht dabei ungefähr der Hälfte des Migrationsstroms. Sowohl Agar et al. [114, 160] als auch Boettcher et al. [115] und weitere Wissenschaftler ([19, 38]) hingegen zeigen, dass die Konvektion (Elektroosmose und hydraulische Konvektion) einen starken Einfluss hat, die Diffusion aber der dominierende Mechanismus ist und die Migration einen minimalen Anteil am Crossover hat. Dies ist erstaunlich, da auch in diesen Arbeiten die NERNST-PLANCK-Gleichung zur Beschreibung des Crossovers angewandt werden. Im Unterschied zu dem in diesem Modell verwendeten Modell wird eine Grenzschicht zwischen der Membran und dem Kern-Elektrolyten (Elektrolyt im Zentrum der Elektrode) angenommen (vgl. Kapitel 2.2). Durch diese Annahme ist die an der Membranoberfläche vorliegende Konzentration geringer. Dies hat jedoch auf alle drei Crossover-Mechanismen einen Einfluss. Ein weiterer Unterschied ist, dass in der genannten Literatur eine hydraulische Permeabilität der Membran angenommen wird. Diese findet in der vorliegenden Arbeit keine Berücksichtigung, da aufgrund von Messungen im Prüfstand gezeigt werden kann, dass bei einem Druckunterschied von 600 mbar keine Volumenveränderung zwischen den Tanks und somit kein Massentransport durch die Membran stattfindet (Anhang D). Die hydraulische Konvektion wird ebenfalls von Li et al. [137] als vernachlässigbar klein bestimmt. In den Arbeiten von Li et al. wird der Kapazitätsverlust in porösen Separatoren untersucht. Zum Vergleich wird jedoch auch der Unterschied der hydraulischen Konvektion von NafionTM-Membranen zu porösen Separatoren analysiert. Auch weichen

die Diffusionskoeffizienten in jeder Arbeit etwas voneinander ab. Ein weiterer wesentlicher Unterschied ist, dass das in dieser Arbeit vorgestellte Modell mit experimentell ermittelten Koeffizienten aufgebaut und mit eigenen Messungen validiert wird. Auf Grundlage der in dieser Arbeit vorgestellten Messergebnisse (Diffusionskoeffizienten, Membranwiderstände und Lade- / Entladezyklen mit unterschiedlichen Zellen und Stromdichten) können die Verläufe von Füllstand, SoC und Vanadiummengen lediglich mit den hohen Einflüssen von Migration und Elektroosmose erklärt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Migration-Stoffübergangskoeffizienten aus den experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten berechnet und nicht separat an Messwerte angepasst werden.

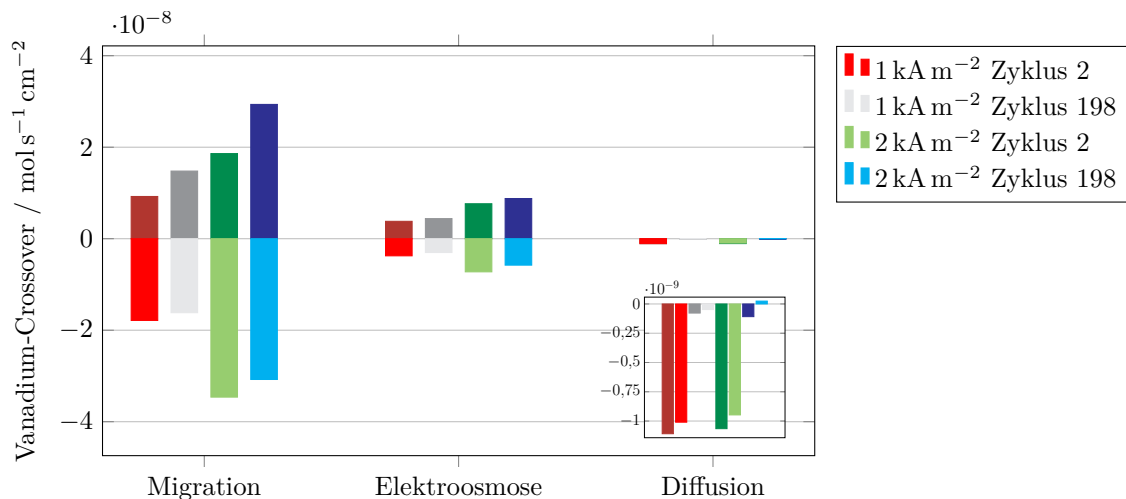


Abbildung 7.13: Vanadium-Crossover-Stoffströme beim Laden (jeweils dunkle Farbe) und Entladen (jeweils helle Farbe) für Migration, Elektroosmose und Diffusion bei Stromdichten von 1 kA m^{-2} und 2 kA m^{-2} für den zweiten und 198. Zyklus, Stoffströme vom PE in den NE sind positiv und vom NE in den PE negativ.

7.3 Kapazitätsausgleich durch Elektrolyt-Überlauf

Beim Betrieb einer VFB mit der NafionTM-Membran N117 treten erhebliche Effizienzeinbußen aufgrund des Vanadium-Crossovers auf. Der berechnete DoD-Verlauf mit Hilfe des in Kapitel 7.2 entwickelten Modells ist in Abbildung 7.14 zu sehen. Die Entladetiefe beträgt nach 100 Zyklen lediglich 40 %. Ein wirtschaftlich sinnvoller Betrieb ist zu diesem Zeitpunkt nicht mehr möglich. Bei der Messung

von 100 Zyklen mit der Zelle KS21 wird sogar nur ein DoD von 26 % erreicht. Hier beträgt die Vanadium-Gesamtkonzentration zu Beginn der Messung $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, während sie in KS16 bei $1,6 \text{ mol L}^{-1}$ liegt. Die Berechnung mit den Anfangsbedingungen aus KS21 sagt einen DoD von 30 % voraus und gibt die Realität daher gut wieder. Die im folgenden betrachtete Kapazitätsausgleichsmethode wird mit den Anfangsbedingungen aus KS16 untersucht, da hier der Elektrolyt dem von der Fa. GfE bezogenen Elektrolyten in etwa entspricht (vgl. Kapitel 5).

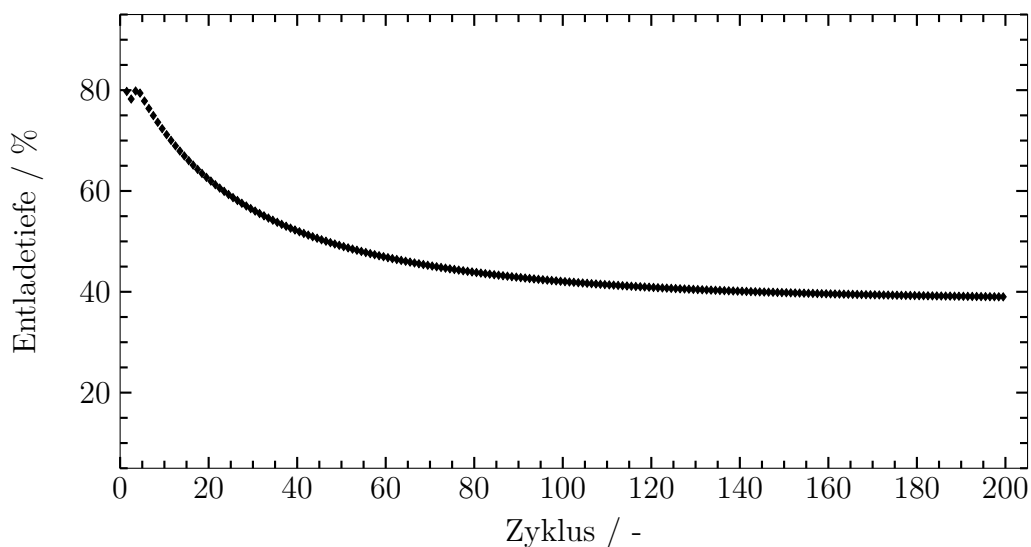


Abbildung 7.14: Berechneter DoD-Verlauf für 100 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} .

Verschiedene Kapazitätsausgleichsstrategien wurden in Kapitel 3.4 bereits diskutiert. Der Grund für den stetig sinkenden DoD ist die Verschiebung der Vanadium-Ionen auf die PE-Halbzelle. Dadurch verarmt die NE-Halbzelle an aktiver Spezies und wirkt begrenzend für die gesamte Batterie. Dies wird bei der Betrachtung des SoC-Verlaufs über mehrere Zyklen (vgl. Abbildung 7.11) deutlich, da offensichtlich nicht mehr das gesamte SoC-Fenster ausgenutzt werden kann. Der NE kann bis zu 90 % geladen, aber nicht komplett entladen und der PE bis zu 10 % entladen, aber nicht komplett geladen werden. Der SoC-Bereich, in dem die Zyklen jeweils gefahren werden, sinkt dabei stetig. Hierdurch verkürzt sich die Zyklenzahl und als Konsequenz die Entladetiefe.

Als mögliche Kapazitätsausgleichsstrategie wird daher im Folgenden ein kontinuierlicher Elektrolyt-Überlauf vom PT in den NT untersucht. Durch den Überlauf werden zum einen Vanadium- und Sulfat-Ionen in die negative Halbzelle ge-

bracht und zum anderen finden im NE Entladereaktionen statt, die das genutzte SoC-Fenster möglicherweise vergrößern (vgl. Kapitel 6). Durch die Verschiebung von Vanadium- und Sulfat-Ionen muss bei Anwendung dieser Ausgleichsstrategie die Elektrolytstabilität berücksichtigt werden, da der Vanadium-Elektrolyt lediglich in einem geringen Konzentrationsbereich von Vanadium und Sulfat stabil ist [161].

Konstanter Überlauf

In das Modell werden zunächst verschiedene konstante Überlaufzeiten vom PT in den NT implementiert, um den Einfluss auf den Betrieb der VFB zu untersuchen. Als Ausgangsbasis des Modells werden die Parameter aus der Zelle KS16 verwendet (Konzentrationen, Füllstände und SoC). In der Abbildung 7.15 sind die Verläufe für den DoD der untersuchten Elektrolyt-Überlaufzeiten über 200 Zyklen für eine Stromdichte von 1 kA m^{-2} gezeigt. Ohne einen Elektrolyt-Überlauf wird bereits nach 100 Zyklen ein näherungsweise konstanter DoD von 40 % erreicht. Wird ein Überlauf von 1 mL h^{-1} vom PT in den NT eingestellt, so ist der DoD zu Beginn zwar höher, aber die Entladetiefe sinkt sehr schnell ab. Nach 60 Tagen, was dem 80. Zyklus entspricht, ist die Entladetiefe ohne Überlauf wieder höher. Bei einem Überlauf von $0,75 \text{ mL h}^{-1}$ ist der DoD über einen längeren Zeitraum höher als ohne Maßnahme, sodass hier nach ca. 90 Tagen (120 Zyklen) die Entladetiefen den gleichen Wert erreichen. Bei einem Überlauf von $0,5 \text{ mL h}^{-1}$ ist ein anfänglicher Abfall zu beobachten, bevor der DoD wieder steigt. Nach ca. 70 Tagen fällt der Wert jedoch kontinuierlich ab und erreicht 35 % nach 200 Zyklen. Auch bei $0,25 \text{ mL h}^{-1}$ Elektrolyt-Überlauf ist eine anfängliche Abnahme des DoD festzustellen. Anschließend steigt der DoD jedoch kontinuierlich bis zum Ende der 200 Zyklen. Bei Betrachtung weiterer Zyklen ist hier nach 210 Zyklen ebenfalls eine stetige Abnahme des DoD vorhanden.

Alle weiteren relevanten Ergebnisse sind im Anhang in den Abbildungen F.3 bis F.15 (S. 181 bis S. 187) aufgeführt. Hierzu gehören die SoC-, Vanadiumstoffmengen- und Füllstandsverläufe sowie die Betrachtung von 300 Zyklen für den Überlauf von $0,25 \text{ mL h}^{-1}$. Der hauptsächliche Grund für die verschiedenen Verläufe ist der Unterschied des Einflusses auf den SoC. So findet bei höheren Überlaufzeiten eine stärkere Entladung des NE statt. Dies wirkt sich während der ersten Zyklen positiv auf die Entladetiefe aus, da hierdurch das gesamte SoC-Fenster in bei-

den Elektrolyten ausgenutzt werden kann und somit dem Crossover-bedingten Effekt entgegen gewirkt wird. Jedoch ist diese Entladung über eine längere Dauer (unterschiedliche Zeiten je nach Überlaufrate) zu stark, sodass der DoD rapide sinkt. Während der SoC im NE ohne Überlauf im oberen Bereich begrenzend wirkt und nicht komplett entladen werden kann, kehrt sich dieses Verhalten bei zu starkem Überlauf um.

Bei Betrachtung der Vanadium- und Sulfatkonzentrationen im PE (Abbildung 7.16) ist zu erkennen, dass die Elektrolytstabilität durch Überschreiten der Konzentrationsgrenzen nicht in allen betrachteten Fällen für 200 Zyklen gewährleistet werden kann. Je höher die Überlaufrate ist, desto früher können die Grenzen nicht eingehalten werden, wobei stets zuerst die Vanadium-Konzentrationsgrenze überschritten wird (1 mL h^{-1} : 80 Tage, 150 Zyklen; $0,75 \text{ mL h}^{-1}$: 95 Tage, 135 Zyklen; $0,5 \text{ mL h}^{-1}$: 125 Tage, 150 Zyklen; $0,25 \text{ mL h}^{-1}$: 200 Tage, 245 Zyklen).

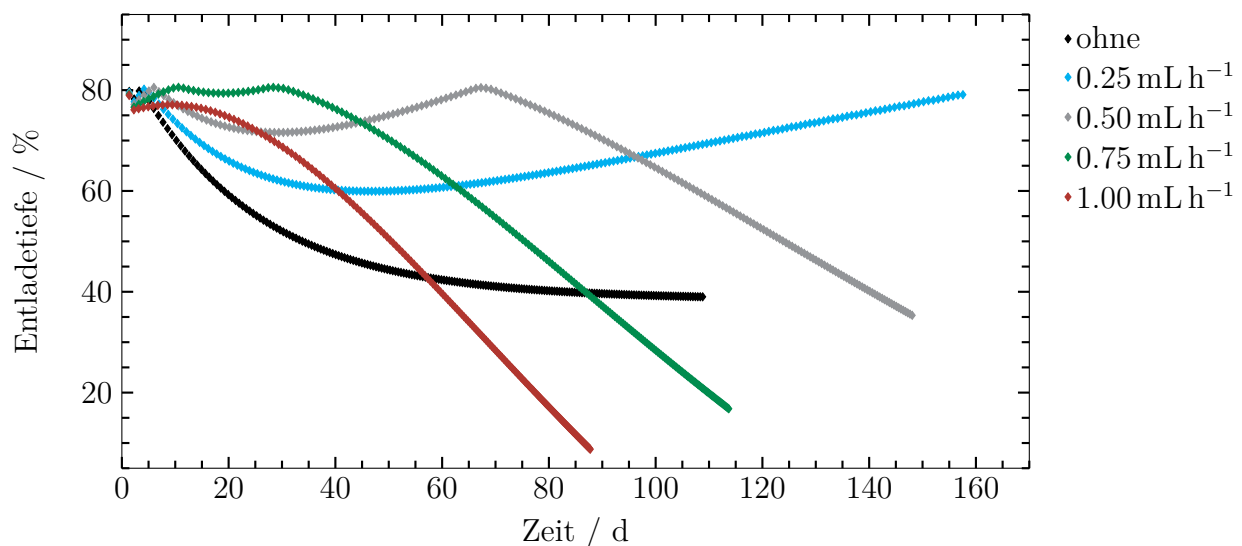


Abbildung 7.15: Berechnete DoD-Verläufe für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und verschiedenen konstanten Überlaufraten.

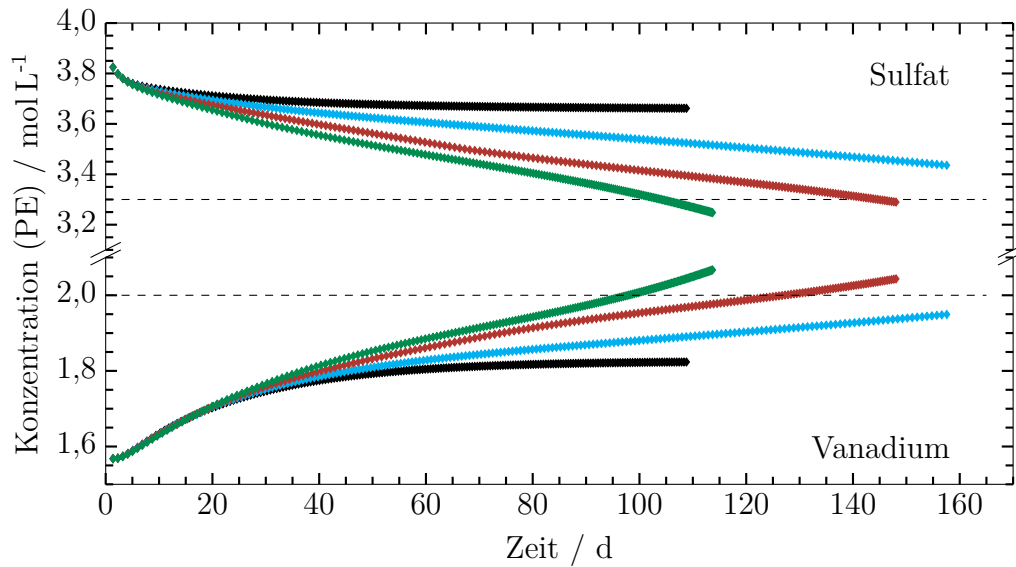


Abbildung 7.16: Berechnete Konzentrationsverläufe im PE für Vanadium und Sulfat für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und verschiedenen konstanten Überlaufzeiten. Die gestrichelten Linien zeigen jeweils die Konzentrationsgrenzen für einen stabilen Elektrolyten.

Dynamischer Überlauf

Ein konstanter Überlauf reicht offenbar nicht aus, um einen dauerhaft stabilen Betrieb zu ermöglichen. Deshalb wird im nächsten Schritt ein dynamischer Elektrolyt-Überlauf für 200 Zyklen berechnet. Hierbei werden die Überlaufzeiten nach jedem Lade- und Entladezyklus so verändert, dass der DoD über den Zeitraum von 200 Zyklen unter Berücksichtigung der Konzentrationsgrenzen maximal wird. Die Konzentration von Vanadium bleibt hierbei unter 2 mol L^{-1} und die Sulfatkonzentration unterschreitet den Wert von $3,3 \text{ mol L}^{-1}$ nicht. Für diese Berechnung wird die Matlab-Funktion `fmincon` verwendet, bei der der Wert DoD_{\min} ($\text{DoD}_{\min} = 1 - \text{DoD}$) durch Anpassung der Überlaufzeit minimiert wird. Die berechneten Überlaufzeiten sind in Abbildung 7.17 graphisch dargestellt und in Tabelle F.1 gelistet.

Es ist zu erkennen, dass der Überlauf zu Beginn von einem Wert von $0,14 \text{ mL h}^{-1}$ stetig bis auf $0,4 \text{ mL h}^{-1}$ nach ca. 20 Tagen steigt. Anschließend sinkt die Überlaufzeit wieder langsam. Bei 100 Tagen ist ein rapider Abfall zu erkennen, sodass sich nach ungefähr 120 Tagen eine geringe Überlaufzeit von weniger als $0,1 \text{ mL h}^{-1}$ einstellt.

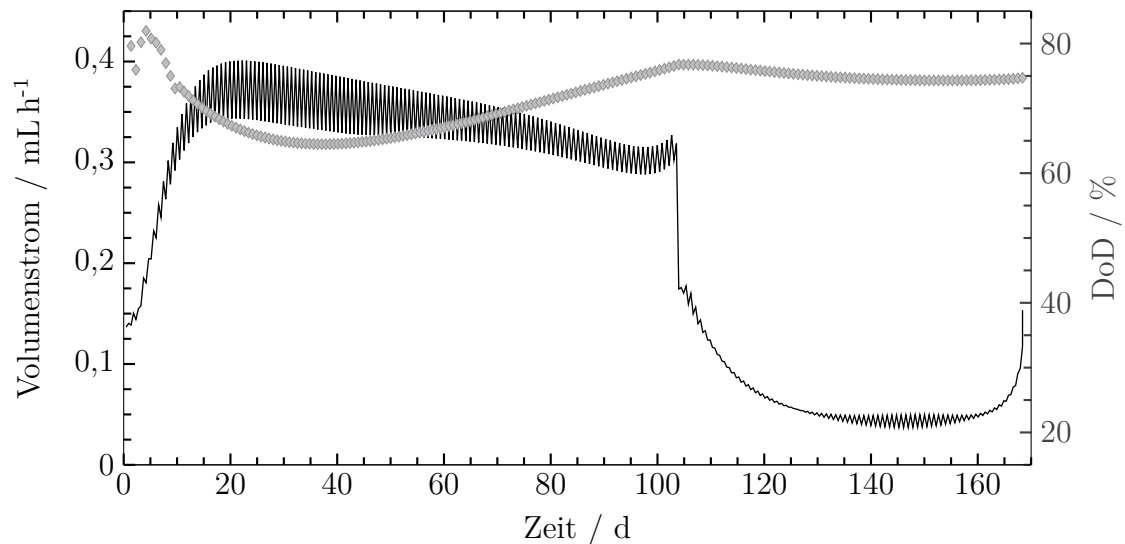


Abbildung 7.17: Elektrolyt-Überlauf-Volumenströme (Linie) vom PT in den NT für 200 Zyklen als Kapazitätsausgleichsmethode und der resultierende DoD-Verlauf (Rauten).

Bei Betrachtung der Vanadium-Stoffmengen (Abbildung 7.20) ist zu erkennen, dass zu diesem Zeitpunkt eine starke Veränderung (Verringerung im PE, Erhöhung im NE) vorliegt. Vermutlich wird durch die sprunghafte Änderung der Überlaufrate erreicht, dass die Stoffmengen anschließend auf einen einigermaßen konstanten Wert gehalten werden können. In den letzten Zyklen ist ein erneuter Anstieg zu beobachten. Weiterhin ist festzustellen, dass es in dem Zeitraum von 20 Tagen bis 100 Tagen einen größeren Unterschied der Überlaufraten zwischen Laden und Entladen gibt als im restlichen Verlauf. Hierbei ist die Überlaufrate beim Laden (ganze Zahlen) größer als beim Entladen.

Die resultierenden Entladetiefen sind in Abbildung 7.17 dargestellt. Es ist hierbei zu erkennen, dass der DoD in den ersten Zyklen von 80 % auf einen Wert von 64 % nach 37 Tagen sinkt. Anschließend steigt der Wert wieder an. Der Anstieg des DoD wird durch die schnelle Abnahme des Überlaufs nach 100 Stunden beendet. Im Anschluss sinkt die Entladetiefe leicht. Ein Vergleich mit den DoD-Verläufen bei konstantem Überlauf ist in Abbildung 7.18 zu sehen. Der Verlauf des dynamischen Überlaufs ähnelt dem mit einer konstanten Überlaufrate von $0,5 \text{ mL h}^{-1}$, wobei der DoD mit dem dynamischen Überlauf zu Beginn stärker abfällt, aber insgesamt länger für einen wirtschaftlich sinnvollen Betrieb sorgt. So sinkt bei einem Überlauf von $0,5 \text{ mL h}^{-1}$ der DoD nach 70 Tagen sehr stark ab und unterschreitet nach 100 Tagen 60 % und nach 120 Tagen 50 %. Insgesamt ist festzustellen, dass zu Beginn ein größerer Überlauf zu höheren Entladetie-

fen führt. Bleibt die Überlaufrate jedoch konstant hoch, ist ein starker Abfall nach kurzer Zeit die Folge. Ohne Elektrolyt-Überlauf ist das Erreichen eines konstant annähernden DoD von 40 % zu erkennen. Dieses Annähern an einen konstanten Wert entspricht weiteren Ergebnissen aus der Literatur [38, 113]. Die resultierenden Stromwirkungsgrade sind in Abbildung 7.19 aufgeführt. Hierbei ist jeweils der gemittelte Wert über fünf Zyklen dargestellt. Es ist ein Einfluss des Überlaufs auf den CE erkennbar. Während sich der CE ohne Überlauf auf ca. 95,4 % einstellt, ist bei einem geringen Überlauf von $0,25 \text{ mL h}^{-1}$ eine Erhöhung auf einen Wert von fast 95,9 % zu beobachten. Der Grund hierfür ist vermutlich, dass der Überlauf dem Crossover entgegen wirkt, der hauptsächlich für die Senkung des CE verantwortlich ist. Für den geringen Überlauf ist weiterhin ein sprunghafter Verlauf zu erkennen. Auch bei größeren Überlaufraten ist keine stetige Entwicklung vorhanden, jedoch werden die Schwankungen geringer mit steigender Überlaufrate. Die große Überlaufrate von 1 mL h^{-1} wirkt sich negativ auf den CE aus im Vergleich zu dem Betrieb ohne Überlauf. Insgesamt ist jeweils ein Anstieg des CE zu erkennen. Mit dem dynamischen Überlauf gelingt es, einen konstanten CE von annähernd 95,9 % zu erreichen und somit einen möglichst guten Ausgleich des Crossovers zu schaffen. Zwar erreicht die VFB bei einer Überlaufrate von $0,5 \text{ mL h}^{-1}$ einen höheren Stromwirkungsgrad, jedoch erst nach 120 Tagen. Zuvor wird mit dem dynamischen Überlauf fast durchgängig der höchste CE der hier betrachteten Fälle erzielt.

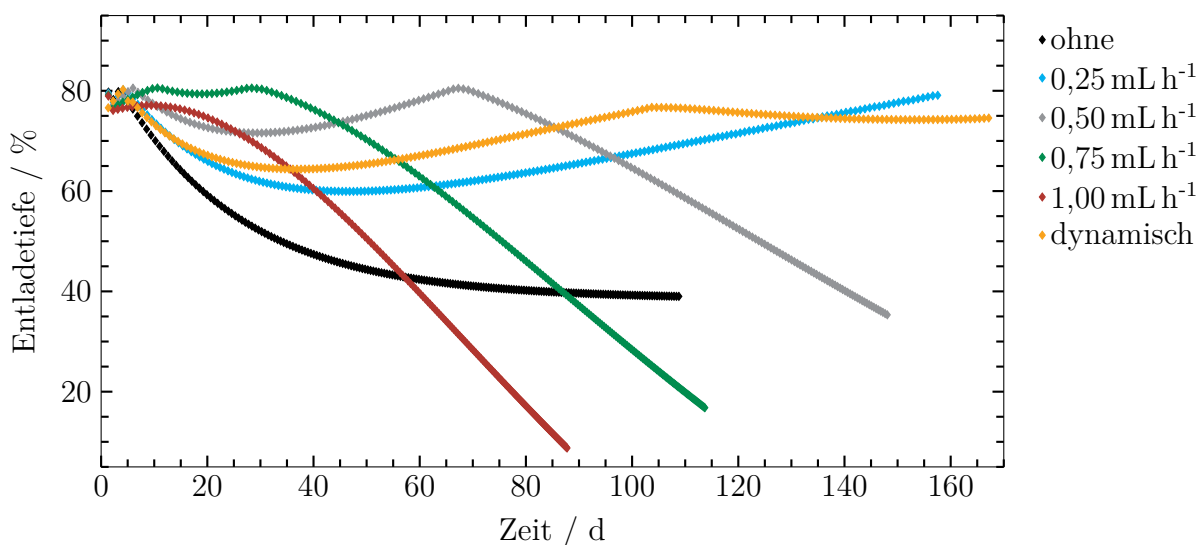


Abbildung 7.18: Berechnete DoD-Verläufe für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und verschiedenen Überlaufraten.

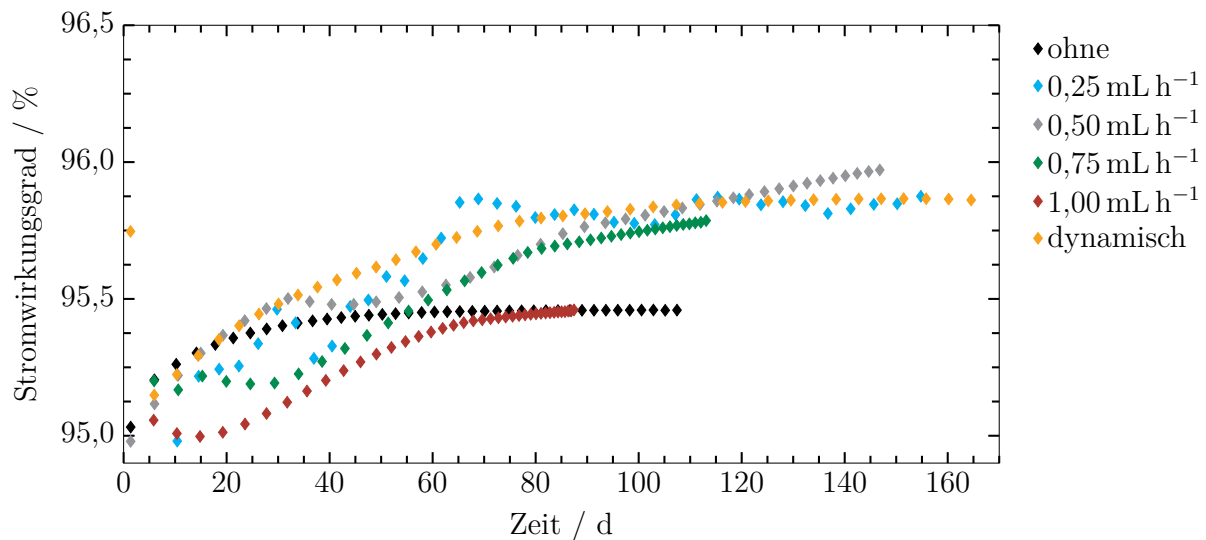


Abbildung 7.19: Berechnete CE-Verläufe für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und verschiedenen Überlaufzeiten.

In Abbildung 7.20 sind die Verläufe der Vanadiumstoffmenge und -konzentration, der Tankfüllstände und der SoC dargestellt. Zu erwarten wäre ein Angleichen der Vanadiumkonzentrationen und Tankfüllstände und somit der Vanadiumstoffmenge zwischen beiden Halbzellen. Es ist jedoch zu erkennen, dass das Tankvolumen im NT durch den Überlauf steigt, während ohne Überlauf eine Abnahme des Füllstands stattfindet (vgl. Abbildung 7.3). Die Volumenänderungen sind insgesamt wesentlich stärker als ohne Maßnahme zum Kapazitätsausgleich, aber geringer als bei den weiteren untersuchten konstanten Überlaufzeiten (vgl. Abbildung F.4). Sollte beim Bau einer VFB solch eine Methode vorgesehen werden, sind somit Tanks zu berücksichtigen, die ein erheblich größeres Fassungsvermögen haben als das Anfangs-Elektrolytvolumen. Es ist außerdem entgegen der Erwartung zu erkennen, dass die Vanadium-Stoffmenge im NE während der ersten 40 Tage sinkt und erst im Anschluss steigt. Nach 80 Tagen ist eine erneute Abnahme festzustellen. Der Crossover in Richtung PE ist somit größer als die durch den Überlauf zugeführte Vanadiummenge. Dadurch, dass das Volumen so stark ansteigt, ist trotz der zeitweisen Stoffmengenzunahme eine kontinuierliche Abnahme der Vanadium-Konzentration im NE zu beobachten. Die Konzentration im PE nimmt entsprechend zu und erreicht nach 200 Zyklen die vorgegebene Grenze von 2 mol L^{-1} . Aufgrund der Konzentrationslimitierungen ist es nicht möglich, den gesamten SoC-Bereich auszunutzen und somit den DoD bei 80 % zu halten (100 % können bei der Fahrweise zwischen einem SoC-Bereich von

10 % bis 90 % nicht erreicht werden, vgl. Kapitel 3.2).

Durch den Überlauf wird dem NE kontinuierlich Vanadium zugegeben. Aus diesem Grund ist die Abnahme der Vanadium-Menge im NE überraschend. Eine Vermutung wäre, dass sich die Crossover-Ströme durch den Elektrolyt-Überlauf ändern. Zu erwarten wäre, dass durch den Elektrolyt-Überlauf eine Verringerung des Konzentrationsgradienten zwischen beiden Halbzellen resultiert, wodurch entsprechend die Diffusion reduziert würde. Jedoch ist zu erkennen, dass der Konzentrationsunterschied sogar stärker steigt als ohne Überlauf. Zum Vergleich sind diese für einen Betrieb ohne und mit dynamischen Überlauf in Abbildung 7.21 für jeweils den zweiten und 198. Zyklus dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Crossover für beide Fälle insgesamt sehr ähnlich ist, mit etwas geringeren Stoffströmen bei der Prozessführung mit dynamischen Überlauf. Auffallend ist, dass sich bei dynamischem Überlauf die Diffusionsströmungsrichtung im Laufe der 200 Zyklen in Richtung NE umkehrt. Zwar ist auch ohne Überlauf eine starke Abnahme der Diffusion zu erkennen, jedoch ist die Netto-Strömungsrichtung weiterhin in Richtung PE. Dieses Verhalten ist nicht verwunderlich, da die Vanadium-Konzentration im PE stark ansteigt und somit ein wesentlich größeres Konzentrationsgefälle für die VO^{2+} - und VO_2^+ -Ionen vorliegt als für die V^{2+} - und V^{3+} -Ionen. Bei Annahme einer Vanadiumkonzentration von $1,6 \text{ mol L}^{-1}$ und einem Elektrolyt-Überlauf von $0,3 \text{ mL h}^{-1}$ werden $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}$ Vanadium vom PT in den NT befördert. Die absoluten Migrationsströme in der Zelle (aktive Fläche von 100 cm^2) betragen bereits $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$. Somit ist die Überlaufrate geringer als der allein durch die Migration verursachte Vanadium-Transport durch die Membran. Der Überlauf verringert daher die Konzentrationsverschiebungen aufgrund des Crossovers beim Laden und verstärkt den Effekt beim Entladen. Ein Angleichen der Tankfüllstände und Vanadiumstoffmengen ist hierdurch jedoch nicht möglich.

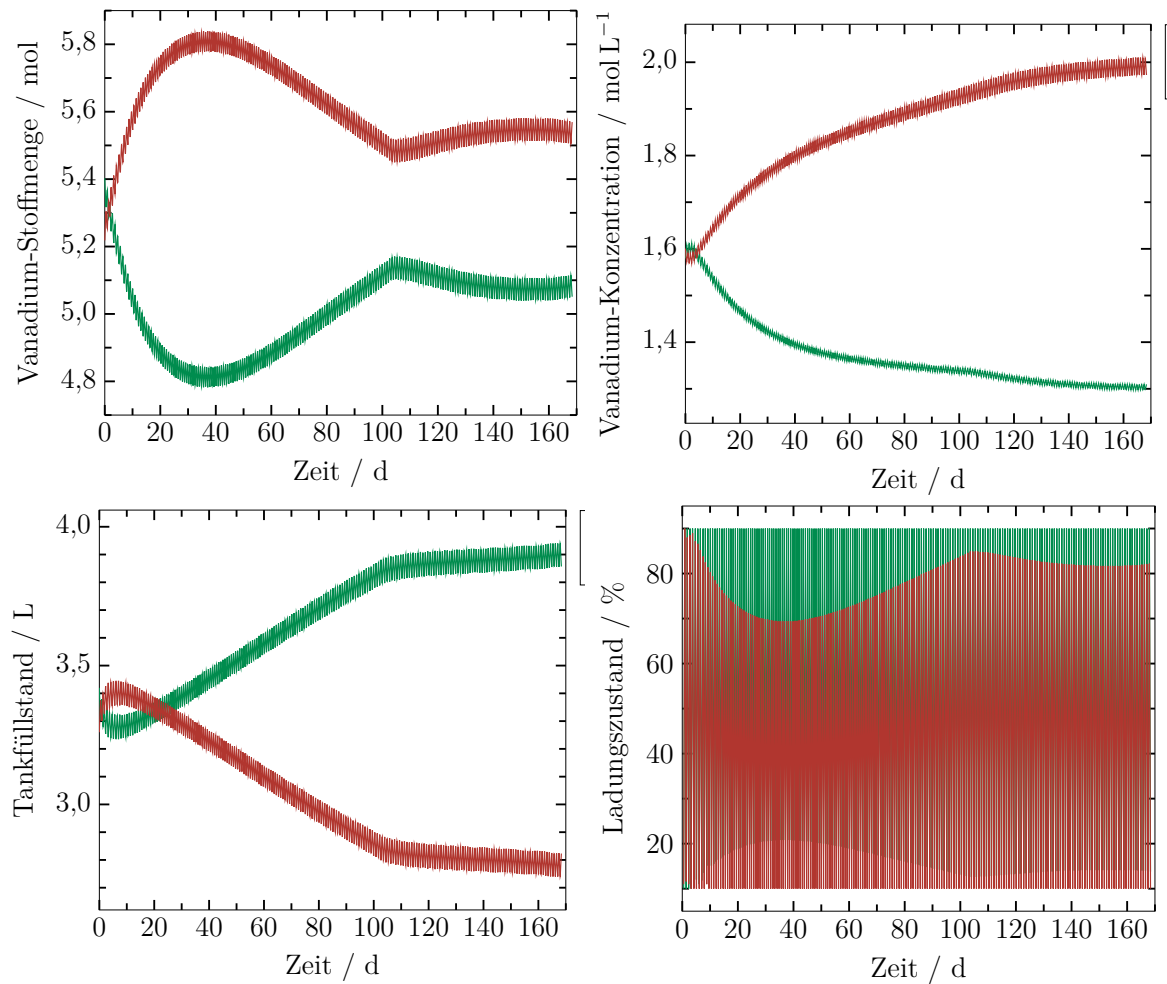


Abbildung 7.20: Vanadiumstoffmengen- (oben links) und -Konzentrationsverläufe (oben rechts) sowie Tankfüllstands- (unten links) und SoC-Verläufe (unten rechts) für NE (grün) und PE (rot) mit dynamischem Elektrolyt-Überlauf als Kapazitätsausgleichsmethode nach Abbildung 7.17.

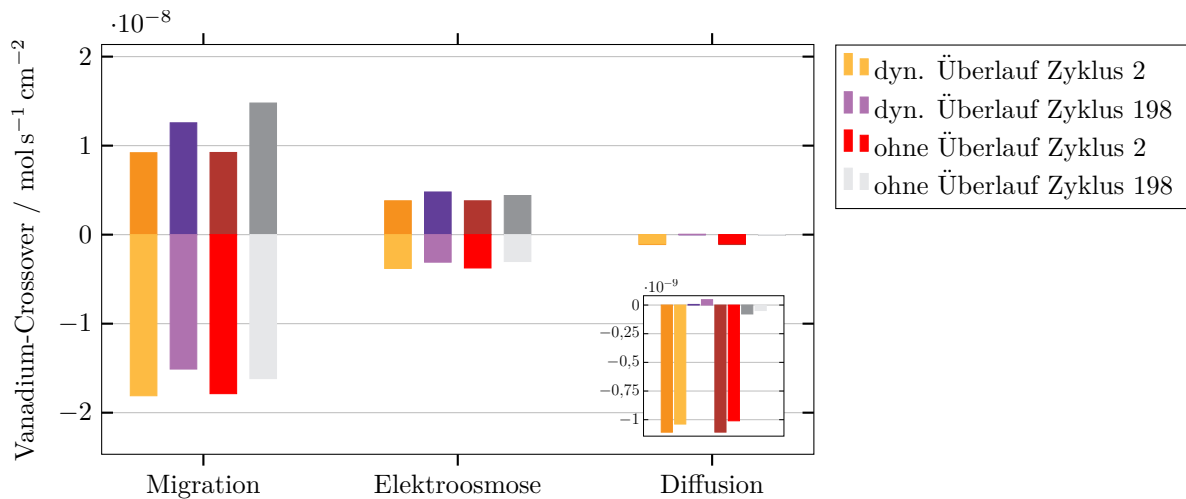


Abbildung 7.21: Vanadium-Crossover-Stoffströme mit dem in Abbildung 7.17 gezeigten dynamischen Elektrolyt-Überlauf beim Laden (jeweils dunkle Farbe) und Entladen (jeweils helle Farbe) für Migration, Elektroosmose und Diffusion bei Stromdichten von 1 kA m^{-2} für den zweiten und 198. Zyklus im Vergleich der Ströme ohne Überlauf. Stoffströme vom PE in den NE sind positiv und vom NE in den PE negativ.

Sobald eine der beiden Konzentrationsgrenzen über- bzw. unterschritten wird, ist ein Remixing notwendig (vgl. Kapitel 3.4). Dieser Vorgang verursacht jedoch eine Stillstandszeit der Batterie sowie Verluste durch den Ladevorgang von -50% auf 10% , da diese Energie dem System durch den Entladevorgang nicht wieder entnommen wird. Das Remixing mit dem Prüfstand, bei dem ein mehrmaliges Hin- und Herpumpen zwischen beiden Tanks erfolgt, dauert ca. vier Stunden. Der Ladevorgang mit einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} , einer Vanadiumkonzentration von $1,6 \text{ mol L}^{-1}$ und einem Tankvolumen von jeweils $3,3 \text{ L}$ dauert 9,5 Stunden (dies entspricht der Messung mit der Zelle KS16 zur Modellvalidierung). Der Einfluss des Remixing-Vorgangs für die einzelnen Fälle kann durch die Betrachtung der gemittelten Stromwirkungsgrade erfolgen. Hierbei wird die gesamte Lade- und Entladekapazität für den Betrieb bis zum Erreichen der Konzentrationsgrenze von 2 mol L^{-1} Vanadium jeweils addiert und ins Verhältnis gesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Erwartungsgemäß ist der Einfluss auf den gemittelten CE stärker je früher ein Remixing erforderlich ist. So verringert sich der Wert bei dem geringen Überlauf von $0,25 \text{ mL h}^{-1}$ um $0,4\%$, während bei 1 mL h^{-1} eine Reduktion um $0,9\%$ resultiert. Der gemittelte CE ohne Überlauf weist somit den höchsten Wert bei einem Dauerbetrieb auf.

Tabelle 7.2: Gemittelte Stromwirkungsgrade für unterschiedliche Überlaufraten.

Überlaufrate mL h ⁻¹	Anzahl Zyklen bis $c_V > 2 \text{ mol L}^{-1}$	Dauer bis $c_V > 2 \text{ mol L}^{-1}$ Tage	gem. CE vor Remixing %	gem. CE nach Remixing %
ohne Überlauf	-	-	95,4	-
0,25 mL h ⁻¹	245	200	95,6	95,2
0,50 mL h ⁻¹	150	125	95,4	94,8
0,75 mL h ⁻¹	135	95	95,3	94,5
1,00 mL h ⁻¹	150	80	95,1	94,2

Insgesamt zeigen die Simulationsergebnisse, dass ein Elektrolyt-Überlauf sehr gut dafür geeignet ist, die Kapazitätsverluste bei Einsatz einer NafionTM-Membran N117 zu reduzieren und die VFB dadurch länger und effizienter betreiben zu können. Der Überlauf hat hierbei einen geringen Einfluss auf die Crossover-Ströme durch die Membran. Den größten Hebel zur Kapazitätserhöhung hat der verwendbare SoC-Bereich. Mithilfe des Überlaufs gelingt es, die Verlagerungen des genutzten SoC in den unteren (im Falle des PE) bzw. oberen (im Falle des NE) Bereich zu reduzieren. Jedoch führt der Elektrolyt-Überlauf eine stärkere Änderung der Konzentrationen herbei. Während ohne Überlauf kein Remixing aufgrund der Elektrolytstabilität erforderlich ist, ist dies bei Anwendung eines Überlaufs unabdingbar. Dies hat eine Reduktion des Stromwirkungsgrads zur Folge. Trotz dieser Wirkungsgradverluste sollten Kapazitätsausgleichsmethoden, wie die des Elektrolyt-Überlaufs, eingesetzt werden, denn ohne Ausgleichsmethode erreicht die VFB nach nur einer geringen Zeit (46 Zyklen, 34 Tage) lediglich die Hälfte ihrer Kapazität. Ein weiterer Aspekt der bei der Ermittlung der Überlaufraten berücksichtigt werden kann, ist die Entwicklung der Elektrolyttemperatur. Hierbei wäre zu untersuchen, ob der Überlauf aufgrund der exothermen Entladereaktionen zu einer steigenden Temperatur im Betrieb führt. Die adiabate Temperaturerhöhung ΔT_{ad} , die die maximale Temperaturerhöhung bei vollständigem Umsatz und ohne Wärmeaustausch wiedergibt, beträgt für die Reaktion von VO_2^+ - mit V^{2+} -Ionen im NE (Vergleich Gl. 5.5) ca. 91 K (Gleichung 7.4). Die adiabate Temperaturerhöhung ist abhängig von der Vanadiumkonzentration und vom SoC, da die Entladereaktionen unterschiedliche Reaktionsenthalpien aufweisen.

$$\Delta T_{\text{ad}} = \frac{-\Delta_R H \cdot c_{V5}}{|\nu_{V5}| \cdot \rho_{\text{El}} \cdot \tilde{c}_p} = 91,4 \text{ K} \quad (7.3)$$

$$\Delta_R H = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \Delta_f H_i \quad (7.4)$$

Hierbei sind $\Delta_R H$ die Reaktionsenthalpie ($-246,8 \text{ kJ mol}^{-1}$), die sich aus den Bildungsenthalpien $\Delta_f H_i$ ([162]) der an der Reaktion beteiligten Komponenten i zusammensetzt, c_{V5} die molare Konzentration der stöchiometrisch begrenzenden Komponente (hier $\text{VO}_2^+ = 1,6 \text{ mol L}^{-1}$), ν_i der stöchiometrische Koeffizient der Komponente i und \tilde{c}_p die mittlere spezifische Wärmekapazität des Elektrolyten ($3200 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [162]). Da der PE lediglich bis zu einer Temperatur von ca. 45°C stabil ist und bei einer Überschreitung irreversibel ausfällt, könnte dies in einer Erweiterung des Modells betrachtet werden. In diesem Fall sollte der Überlauf auf einen gewissen SoC-Bereich limitiert werden. Als Abschätzung, ob eine Temperaturerhöhung von 25°C auf 45°C durch den Elektrolyt-Überlauf möglich ist, wird die für diese Temperaturerhöhung notwendige Leistung $P_{T,45}$ mit der durch den Überlauf eingebrachten Leistung P_{rebal} verglichen:

$$P_{T,45} = \dot{V} \cdot \rho_{\text{El}} \cdot \tilde{c}_p \cdot (45^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}) = 9,6 \text{ W} \quad (7.5)$$

$$P_{\text{rebal}} = |\Delta_R H| \cdot c_{V5} \cdot \dot{V}_{\text{rebal}} = 0,11 \text{ W} \quad (7.6)$$

Für den Elektrolyt-Überlauf \dot{V}_{rebal} wird der in dieser Arbeit maximal betrachtete Wert von $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ angenommen. Es ist zu erkennen, dass selbst bei dieser großen Überlaufrate die durch den Elektrolyten eingebrachte Leistung nicht ausreicht, um eine Temperaturerhöhung um 20°C zu erreichen. Für die in dieser Arbeit betrachteten Bedingungen ist die Annahme, die Temperatur als konstant anzunehmen, somit gerechtfertigt.

8 Poröser Separator

NafionTM und andere IEM sind aufgrund ihrer hohen chemischen Stabilität und Ionenleitfähigkeit in der Praxis weit verbreitet. Allerdings führen die Nachteile dieser Materialien, wie beispielsweise ein hoher Vanadium-Crossover und hohe Kosten, zu neuen Ansätzen bei der Materialentwicklung. Dazu gehören neue CEM, AEM, amphotere IEM und auch der Einsatz poröser Separatoren in der RFB ist denkbar (vgl. Kapitel 3.3). Jedes dieser Materialien weist hierbei Vor- und Nachteile auf. Im Gegensatz zu den IEM findet die Ionenseparation bei den porösen Separatoren lediglich durch die Größenselektion statt. Der Grund hierfür ist, dass poröse Separatoren über keine funktionellen Gruppen verfügen, sondern meist aus einem chemisch inerten Polymer mit definierten Porengrößen bzw. einer Porengrößenverteilung bestehen. Der Crossover durch einen porösen Separator wird daher vor allem durch die Porengrößen beeinflusst [87, 89]. Zur Charakterisierung des Crossover-Verhaltens der verschiedenen Materialien durch Diffusion ermöglicht die in dieser Arbeit vorgestellte Methode (siehe Kapitel 5.2). Dies schafft bereits eine gute Grundlage zur Beurteilung der Verwendbarkeit unterschiedlicher Separatoren. Bei Untersuchungen von porösen Separatoren ist jedoch zu beachten, dass der Druck einer Halbzelle um den Druckverlust der nachfolgenden Halbzelle größer ist, wodurch es zusätzlich zu einer hydraulischen Konvektion kommen kann. Dies sollte durch eine Modifikation des Prüfstands ausgeschlossen werden.

Der poröse Separator bietet zwei wesentliche Vorteile gegenüber den IEM: der elektrische Widerstand ist geringer als bei IEM gleicher Dicke (vgl. Kapitel 5.1) und die Kosten sind um ein Vielfaches geringer (400 € m^{-2} für NafionTM gegenüber 10 € m^{-2} für poröse Separatoren [163]). Der Preisunterschied kommt vor allem durch die wesentlich geringeren Materialkosten für die porösen Separatoren zustande [64]. Bei Verwendung von IEM trägt die Membran zu einem beträchtlichen Anteil der Gesamtkosten der Batterie bei. Im Falle einer NafionTM-Membran sind dies 37 % der Stackkosten für einen Stack im industriellen Maßstab (Stackgröße von 78 Zellen mit einer aktiven Fläche von $2,7 \text{ m}^2$) [164]. Bei Verwendung

der kostengünstigeren Separatoren beträgt der Anteil lediglich 1 % [163]. Bei der Kommerzialisierung der VFB scheitert die Vermarktung derzeit neben der geringen Ionenselektivität der Membranen vor allem an den hohen Investitionskosten, sodass der Einsatz von porösen Separatoren eine Erfolg versprechende Alternative zu sein scheint. Der geringere OHMsche Widerstand der Separatoren, der bei der IEM zu einem Großteil des Gesamtwiderstands beiträgt, führt außerdem zu geringeren elektrischen Verlusten in der Zelle und somit zu einem größeren VE. Bei Verwendung von Separatoren könnte somit ein effizienterer Betrieb der VFB ermöglicht werden. Der Nachteil von Separatoren ist, dass sie nicht ionenselektiv trennen und der Crossover außerdem stark druckgetrieben ist, wodurch ein größerer Crossover resultiert als bei IEM [88, 137]. Für den Crossover sind die in Kapitel 6 beschriebenen Mechanismen Diffusion und Migration gültig. Für den porösen Separator kommt außerdem eine hydraulische Konvektion hinzu, deren treibende Kraft der Druckgradient an dem Separator ist. Zhou et al. [87] zeigen mit ihrem Modell, dass der dominierende Crossover-Mechanismus bei Verwendung kommerzieller Separatoren mit einer Porengröße von etwa 45 nm die hydraulische Konvektion ist. Durch Verringerung der Porengröße (bis zu 15 nm) kann die hydraulische Konvektion minimiert und somit der CE erhöht werden. Gleichzeitig wird der VE aufgrund des höher werdenden OHMschen Widerstands geringer. Darüber hinaus zeigen sie, dass eine weitere Reduzierung des Crossovers (durch Verringerung von Diffusion und Migration) erst ab einer Porengröße von weniger als 2 nm möglich ist, was der Größe der Vanadium-Ionen entspricht. Auch spielt die Dicke des Separators eine wichtige Rolle. Je dicker der Separator ist, desto größer ist der CE und desto geringer wird jedoch auch der VE. Dieser Zusammenhang ergibt sich aus den Wechselwirkungen der Dicke auf die Protonenleitfähigkeit und auf den Crossoverprozess. Zhou et al. gehen weiterhin darauf ein, dass die Betriebsweise der VFB einen signifikanten Einfluss auf den Crossover hat und ein Kompromiss zwischen Protonenleitfähigkeit und Crossover sowohl mit einem geeigneten Aufbau des Separators als auch einer Anpassung der Betriebsbedingungen erreicht werden sollte.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Machbarkeitsstudie mit dem Separator FF40 von Amer-Sil durchgeführt. Der Celgard® Separator 3401 wurde ebenfalls vermessen, dieser riss jedoch während des Betriebs und wird aus diesem Grund nicht weiter betrachtet. Die Fa. Amer-Sil S.A., mit Sitz in Luxemburg, stellt seit 1970 vor allem mikroporöse Separatoren für Bleiakkumulatoren her. Weitere Produkte für die Batterietechnologie wie Alkali- und Redox-Flow-Batterien

werden derzeit entwickelt. Als Musterprobe stellt die Fa. Amer-Sil S.A. den Separator FF40 zur Verfügung, welcher aus PVC und Siliziumdioxid besteht (Technische Daten siehe Anhang G.1). Die Porosität des Separators FF40 (Formulierung: S11 - 300317) beträgt 56,8 % und die mittlere Porengröße 0,073 μm , wobei eine breite Porengrößenverteilung von ca. 0,02 μm bis 0,3 μm vorliegt. Mit einer Dicke von 420 μm ist der Amer-Sil-Separator wesentlich dicker als der Celgard®-Separator 3401, was vermutlich die bessere mechanische Stabilität ermöglicht. Durch die hohe Benetzbarkeit der Siliziumdioxidpartikel mit Wasser ist der Separator stark hydrophil, weshalb dieser für den Einsatz in der wässrigen Umgebung der VFB geeignet ist. Wei et al. [85] konnten bereits zeigen, dass trotz der geringen Protonen-zu-Vanadium-Selektivität eines Amer-Sil-Separators eine konstante Kapazität im Betrieb einer RFB aufrecht erhalten werden kann, während bei Einsatz einer NafionTM-Membran die Kapazität kontinuierlich sinkt. Mit dem Separator FF40 wird zunächst untersucht, ob dieser für den Einsatz in einer VFB geeignet ist. Anschließend wird der Einfluss verschiedener Druckregulierungsmethoden auf den Crossover und damit auf die jeweiligen Wirkungsgrade der Zelle als Kapazitätsausgleichsmethode analysiert.

8.1 Experimentelle Demonstration

Zuerst wird die Leistungsfähigkeit der Zelle bei Verwendung des Separators FF40 untersucht. Hierfür werden U - j -Kennlinien bei unterschiedlichen Ladungszuständen im Spannungsbereich von 0,6 V bis 2 V aufgezeichnet und mit Kennlinien von leistungsfähigen Zellen verglichen. Im Anschluss wird versucht sowohl durch Volumenstromregelungen als auch durch eine Druckregulierung eine Verbesserung der Wirkungsgrade zu bewirken. Diese Maßnahmen sollen der hydraulischen Konvektion entgegenwirken.

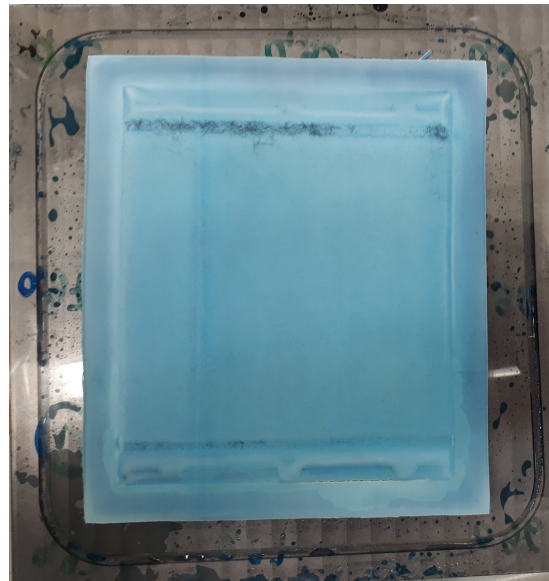
Der Separator FF40 wird im FuelCon-Prüfstand (Kapitel 7.1) untersucht. Die Zelle mit einer aktiven Fläche von 10 cm x 10 cm besteht aus Monopolarplatten (PPG86) mit einem interdigitalen Strömungsfeld (ID10), Kohlenstofffilzen (GFD1.5EA, Fa. SGL Group), Acrylglasrahmen der Dicke 0,95 mm, Silikon-Dichtungen von 0,3 mm Dicke und dem Separator. Die Kohlenstofffilze werden thermisch bei 400 °C für eine Dauer von sechs Stunden vorbehandelt. Im Betrieb wird die Zelle mit einem Volumenstrom von 400 mL min⁻¹, sofern nicht anders angegeben, und einem Elektrolyten mit einer Vanadium-Konzentration von 1,4 mol L⁻¹ bei einer Temperatur von 31 °C betrieben. In Abbildung 8.1 ist links der Separator vor dem Einsatz und rechts nach dem Einsatz in einer Zelle zu sehen. Nach dem Einsatz in der Zelle ist eine deutlich blaue Färbung des Separators zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass die Poren mit dem Elektrolyten gefüllt sind.

Vergleich von Leistung und Widerständen mit IEM

Um die Leistungsfähigkeit der elektrochemischen Zelle bei Einsatz des porösen Separators FF40 mit der von IEM zu vergleichen, eignet sich die Aufnahme von U - j -Kennlinien bei Verwendung gleicher Zellaufbauten mit jeweils unterschiedlichen Separatoren. Für den porösen Separator FF40 ergeben sich die in Abbildung 8.2 gezeigten Verläufe. Da die Betrachtung unterschiedlicher Betriebsweisen für den Kapazitätsausgleich nachfolgend mit zwei verschiedenen Zellen (KS12 und KS14) durchgeführt wird, werden für beide Zellen U - j -Kennlinien aufgezeichnet. So kann die Vergleichbarkeit beider Zellen überprüft werden. Die Zellaufbauten KS12 und KS14 unterscheiden sich darin, dass der Separator in KS14 vor Einbau funktionalisiert wird. Hierbei wird dieser für 1,5 h in 4 mol L⁻¹ H₂SO₄ evakuiert, sodass die Poren mit Schwefelsäure gefüllt sind. In KS14 kann außerdem ein größerer Bereich der Ladungszustände aufgenommen werden aufgrund der



(a) vor dem Einsatz



(b) nach dem Einsatz

Abbildung 8.1: Foto der offenen Zelle KS12 mit dem Separator Amer-Sil FF40.

Erfahrung (Leitfähigkeit und entsprechender Ladungszustand) aus KS12 mit ähnlicher Elektrolyt- und Zellzusammensetzung. Es ist zu erkennen, dass jeweils Entladestromdichten von bis zu 7 kA m^{-2} und Ladestromdichten von bis zu 5 kA m^{-2} erreicht werden. Der Betrieb der VFB erfolgt typischerweise bei Stromdichten von 1 kA m^{-2} oder weniger [52]. Somit ist der Separator für den Einsatz in der RFB prinzipiell geeignet. Im Allgemeinen kann eine höhere Stromdichte im Betrieb die Anlagenkosten senken, da die verbesserte Leistungsdichte eine kleinere Zellenstackgröße ermöglicht.

Um die Ergebnisse besser einordnen zu können, werden diese nachfolgend mit weiteren Messungen bei Verwendung verschiedener Separatoren bei einem mittleren Ladungszustand gezeigt (siehe Abbildung 8.3). Alle Zellen sind aus Bipolarplatten (PPG86) mit dem interdigitalen Strömungsfeld ID10 und thermisch vorbehandelten GFD1.5EA Filzen aufgebaut. Ein Unterschied zwischen den einzelnen Messungen ist die Vanadiumgesamtkonzentration im Elektrolyten. Bei dem Amer-Sil-Separator beträgt diese ungefähr $1,4 \text{ mol L}^{-1}$, bei der Membran F-1075-PK $1,60 \text{ mol L}^{-1}$ und bei der Membran NR-212 $1,75 \text{ mol L}^{-1}$. Dieser Unterschied macht sich vor allem bei den höheren Stromdichten bemerkbar, da bei höherer Konzentration mehr aktive Spezies zur Verfügung steht. Nichtsdestotrotz lassen sich die Ergebnisse qualitativ vergleichen. So ist erkennbar, dass bei dem Separator die kinetischen Limitierungen, die durch die starken Steigungen bei geringen Stromdichten erkennbar sind, höher sind als bei den CEM. Der

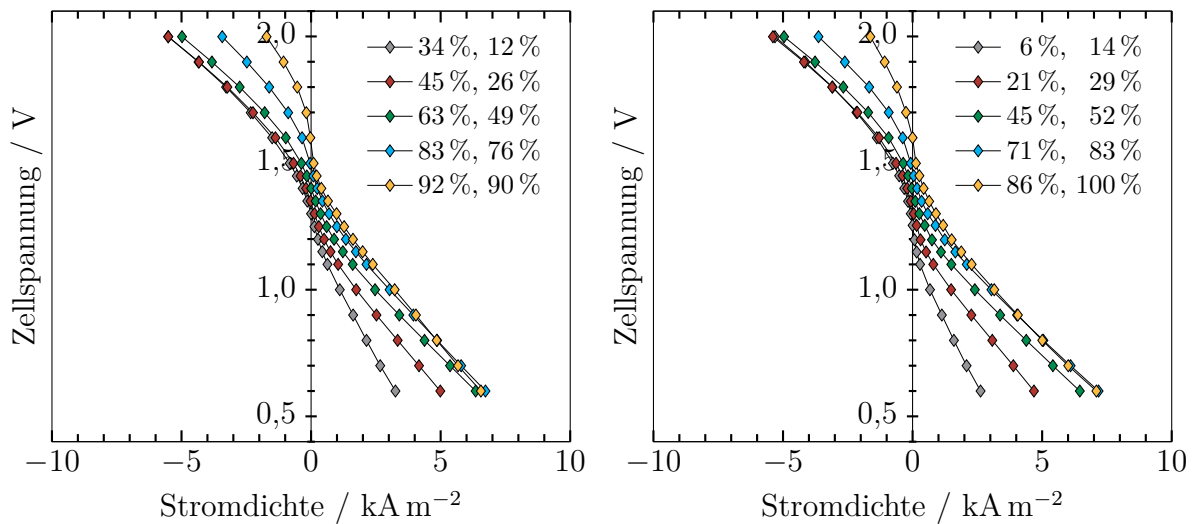


Abbildung 8.2: U - j -Kennlinien des Separators FF40 von Amer-Sil für unterschiedliche Ladungszustände (SoC NE, SoC PE) mit der Zelle KS12 (links) und KS14 (rechts).

Grund hierfür ist der vermutlich stärkere Crossover bei dem porösen Separator. Insgesamt kann anhand der U - j -Kennlinien des Separators FF40 gezeigt werden, dass dieser für den Einsatz in einer VFB geeignet ist. Zwar sind die Verluste durch den Crossover größer als bei einer IEM, jedoch könnte dieser durch eine intelligente Betriebsweise genutzt werden, um einen Kapazitätsausgleich im Betrieb durchzuführen. So wäre die in Kapitel 7.3 gezeigte Ausgleichsmethode möglicherweise nicht mehr notwendig. Ein höherer Gesamtwirkungsgrad des Systems als bei Verwendung mit einer IEM wäre durch den Einsatz eines geeigneten porösen Separators sogar denkbar. Aus diesem Grund werden nachfolgend erste Untersuchungen des Einflusses von Regulierungsmaßnahmen auf den Betrieb der VFB mit dem Amer-Sil-Separator vorgestellt.

8.2 Kapazitätsausgleich durch Differenzdruck

Um den Einfluss unterschiedlicher Regelstrategien auf die Wirkungsgrade der VFB zu untersuchen, werden vier verschiedene Betriebsweisen untersucht:

1. Konstanter Volumenstrom durch beide Halbzellen (Zelle KS12)
2. Manuelle Änderung der Volumenströme zu undefinierten Zeitpunkten (Zelle KS12)
3. Automatisierte Änderung der Volumenströme nach jedem Lade- und Entla-

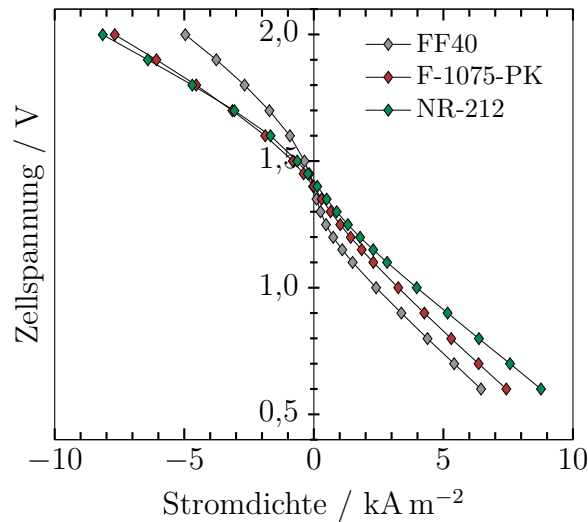


Abbildung 8.3: U - j -Kennlinien für einen mittleren Ladungszustandsbereich für den Separator FF40 und die Membranen F-1075-PK und NR-212.

devorgang in Abhängigkeit von der Tankfüllstands Differenz zwischen PT und NT (Zelle KS12)

4. Druckerhöhung PE-seitig hinter der Halbzelle mit automatisierter Änderung der Volumenströme bei Verschiebung der Tankfüllstände (Zelle KS14)

Es werden hierbei jeweils Lade- und Entladezyklen bei 1 kA m^{-2} aufgenommen. Als Spannungsgrenzen sind für den Ladevorgang $1,8 \text{ V}$ und für den Entladevorgang $0,8 \text{ V}$ definiert. Die Spannungsverläufe aller untersuchten Prozessstrategien sind in den Abbildungen G.2 bis G.5 zu finden. Während der Versuche werden die Füllstände beider Tanks sowie der Differenzdruck über beide Halbzellen online gemessen. Der Differenzdruck ergibt sich aus den absolut gemessenen Drücken (Überdruck) vor und nach der Zelle. Die Tankinhalte werden vor jeder Messung equilibriert und es werden Elektrolytproben aus beiden Tanks genommen, wobei das Probenvolumen jeweils ca. 10 mL beträgt.

Für die erste Regelstrategie werden die Prozessparameter vor der Messung definiert (Volumenstrom beidseitig 400 mL h^{-1}) und während des gesamten Versuchs konstant gehalten. Der Ladungszustand zu Beginn der Messung weicht von -50% ab (NE: $-42,7 \%$, PE: $-59,2 \%$ siehe Tabelle G.2), sodass mehr V^{3+} als VO^{2+} auf beiden Seiten enthalten ist. Die graphisch dargestellten Versuchsergebnisse sind in den Abbildungen 8.4 und 8.5 dargestellt.

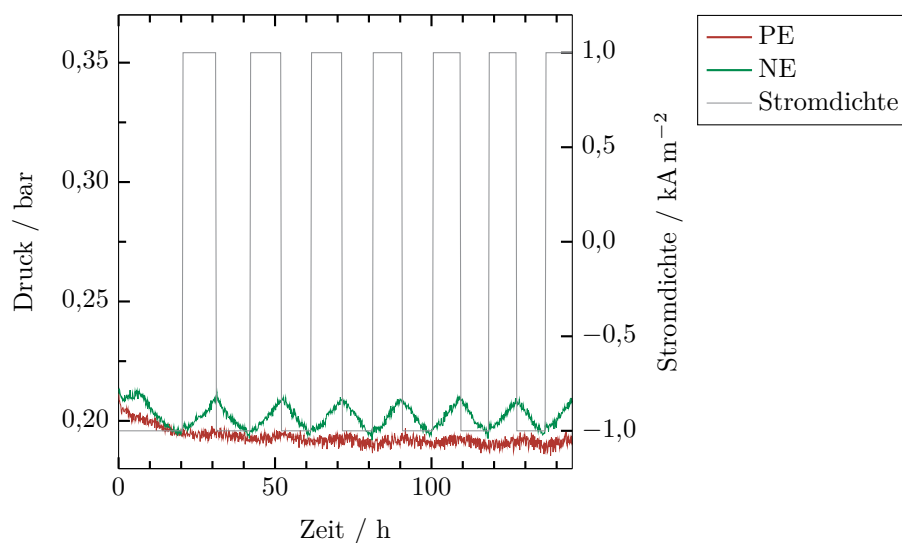


Abbildung 8.4: Differenzdruckverläufe für die PE- und NE-Halbzelle im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS12 mit konstantem Volumenstrom (400 mL h^{-1}). Der Überdruck vor den Halbzellen entspricht hier ungefähr dem Differenzdruck.

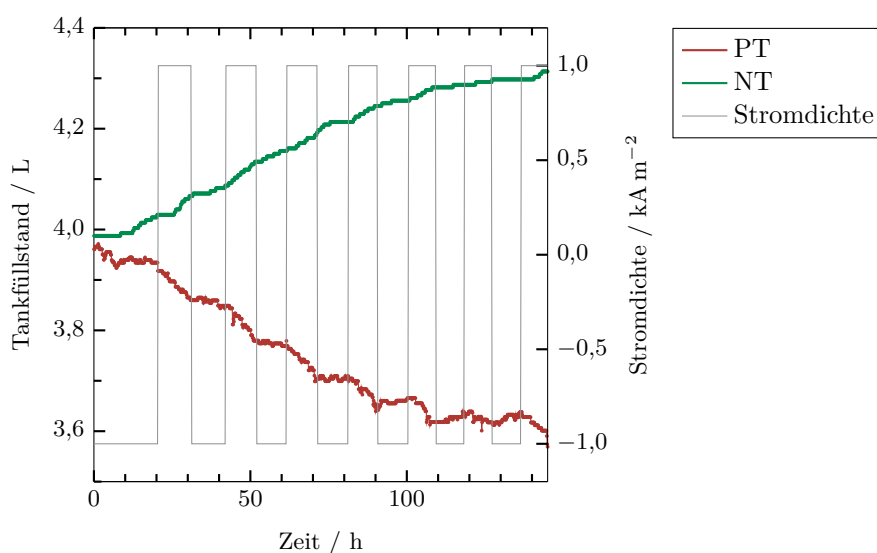


Abbildung 8.5: Füllstandsverläufe des PT und NT im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS12 mit konstantem Volumenstrom (400 mL h^{-1}).

Die Druckdifferenz in der NE-Halbzelle (200 mbar bis 220 mbar) ist stets größer als in der PE-Halbzelle (ca. 180 mbar), wobei der Differenzdruck in der Halbzelle jeweils dem Eingangsdruck entspricht, da hinter den Halbzellen ein Überdruck von 0 bar gemessen wird. Die Folge des Druckunterschieds zwischen den Halbzellen ist, dass der Elektrolyt von der NE- auf die PE-Seite gedrückt wird. Beim ersten Aufladen ist dieser Effekt noch nicht deutlich zu erkennen, da der Ladungszustand im PE nur 10 % geringer ist als im NE. Aufgrund des Start-SoC von -60% ist dies nicht verwunderlich. Nach sieben Zyklen hat sich die Vanadiumkonzentration ausgeglichen und die Differenz der Ladungszustände beträgt 22% im entladenen Zustand. Auffällig ist, dass das Volumen im PE stark zunimmt (von 4 L auf 4,3 L, Abbildung 8.5), die Konzentration sich jedoch nur leicht verschiebt (von $1,39 \text{ mol L}^{-1}$ auf $1,41 \text{ mol L}^{-1}$). Dieses Verhalten ist anders als das einer CEM, bei der sich das Volumen und die Vanadiumkonzentration im PE mit jedem Zyklus merklich erhöht. Eine Erhöhung der Vanadiumgesamtmenge im PE (Tabelle G.2) ist dennoch zu erkennen. Dies führt zu einem Kapazitätsungleichgewicht zwischen beiden Tanks und somit zu einem Kapazitätsverlust der Batterie mit jedem Zyklus analog zu der untersuchten CEM Nafion™ N117. Nach dem Betrieb ohne Volumenstromregelung werden Lade- / Entladezyklen gefahren, bei denen die Volumenströme manuell zu unbestimmten Zeitpunkten geändert werden (siehe Abbildung 8.6). Das Ziel hierbei ist es, die Volumina in beiden Tanks auf einem ähnlichen Niveau zu halten.

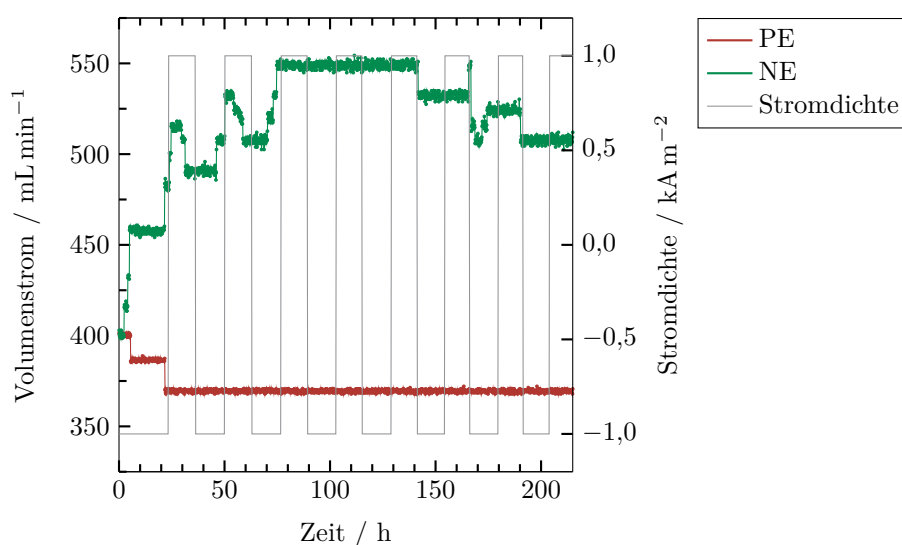


Abbildung 8.6: Volumenstromverläufe des PE und NE im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS12 mit manueller Volumenstromregulierung.

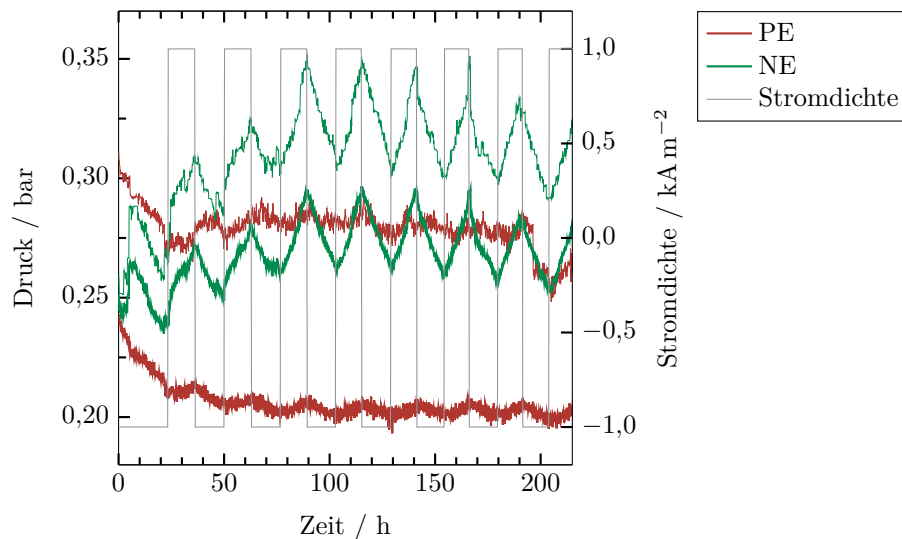


Abbildung 8.7: Differenzdruckverläufe (dicke Linien) und Druck vor den Halbzellen (dünne Linien) für die PE- und NE-Halbzelle im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS12 mit manueller Volumenstromregulierung.

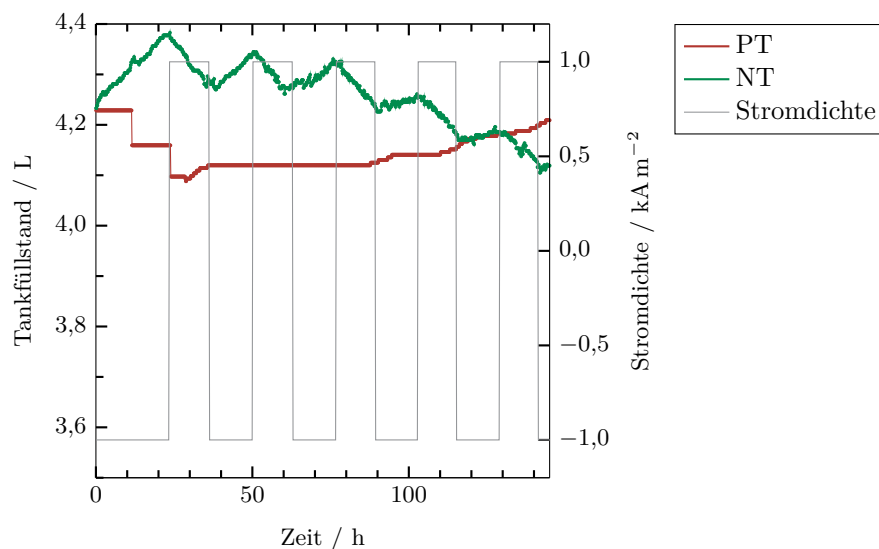


Abbildung 8.8: Füllstandsverläufe des PT und NT im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS12 mit manueller Volumenstromregulierung.

Es ist bei Betrachtung der Volumina (Abbildung 8.8) zu erkennen, dass der Verlauf für den PE viele Plateaus und keinen kontinuierlichen Verlauf aufzeigt. Es ist zu vermuten, dass der Füllstandsensor im PE nicht mehr ordnungsge-

mäß funktioniert, sodass die berechneten Werte der Vanadium-Stoffmenge aus Konzentration und Volumen mit Vorsicht zu betrachten sind. Das Volumen im NT ist zu Beginn der Messung höher als im PT, weshalb der Volumenstrom auf NE-Seite erhöht und auf PE-Seite etwas verringert wird (Abbildung 8.6). Die Druckverläufe (Abbildung 8.7) zeigen, dass der Differenzdruck in den jeweiligen Halbzellen nicht mehr dem Eingangsdruck in der Halbzelle entspricht, sondern dieser im PE 0,15 bar und im NE ungefähr 0,05 bar bis 0,1 bar höher ist gegenüber dem Eingangsdruck. Für eine genauere Betrachtung der hydraulischen Konvektion wäre die Kenntnis des Druckdifferenzverlaufs in beiden Halbzellen über die Zellhöhe eine wichtige Kenntnis, da dies die treibende Kraft ist. Ein Angleichen beider Tankinhalte kann mit dem manuellen Betrieb nicht erreicht werden. Durch die Erhöhung des NE-Volumenstroms hat sich der Differenzdruck in der NE-Halbzelle erhöht (Abbildung 8.7) und somit wird die Druckdifferenz zwischen beiden Halbzellen größer. Dadurch kann zwar das Volumen im NE verringert und im PE vergrößert werden, jedoch gelingt es nicht, die Füllstände auf einen konstanten Wert zu bringen. Bei dieser Messung werden insgesamt fünf Elektrolytproben genommen, die in Tabelle G.3 zusammengefasst aufgeführt sind. Eine Erhöhung der Vanadiumkonzentration im NE (von $1,45 \text{ mol L}^{-1}$ auf $1,48 \text{ mol L}^{-1}$) und eine Konzentrationsabnahme im PE (von $1,45 \text{ mol L}^{-1}$ auf $1,41 \text{ mol L}^{-1}$) ist zu beobachten. Es ist insgesamt allerdings zu erkennen, dass die Gesamtvanadiummengen im System variieren, was vermutlich an der fehlerhaften Füllstandsangabe im PE liegt. Eine Vanadium-Anreicherung im PE und eine Verdünnung im NE findet vermutlich statt.

Bei der automatisierten Fahrweise werden nach jedem Lade- und Entladeprozess die Volumenströme in Abhängigkeit von der Volumendifferenz zwischen beiden Tanks angepasst (Abbildung 8.9). Dabei wird der Volumenstrom beim Laden im PE meistens etwas verringert und im NE erhöht, während die Volumenströme im Entladevorgang in entgegengesetzte Richtung angepasst werden. Für die möglichen Änderungen des Volumenstroms werden im Skript Vorgaben in Abhängigkeit von der Volumendifferenz jeweils für den NE und PE gemacht. Dabei wird nur eine geringe Volumenstromverkleinerung ermöglicht, um weiterhin eine vergleichbar gute Durchströmung der Halbzellen zu gewährleisten. Aufgrund der defekten Füllstandsanzeige im PT ist eine Anpassung in Abhängigkeit der Volumendifferenz nicht zielführend. Eine Vergleich mit den anderen Messungen kann jedoch dennoch durchgeführt werden. Lediglich ist eine Optimierung nicht möglich.

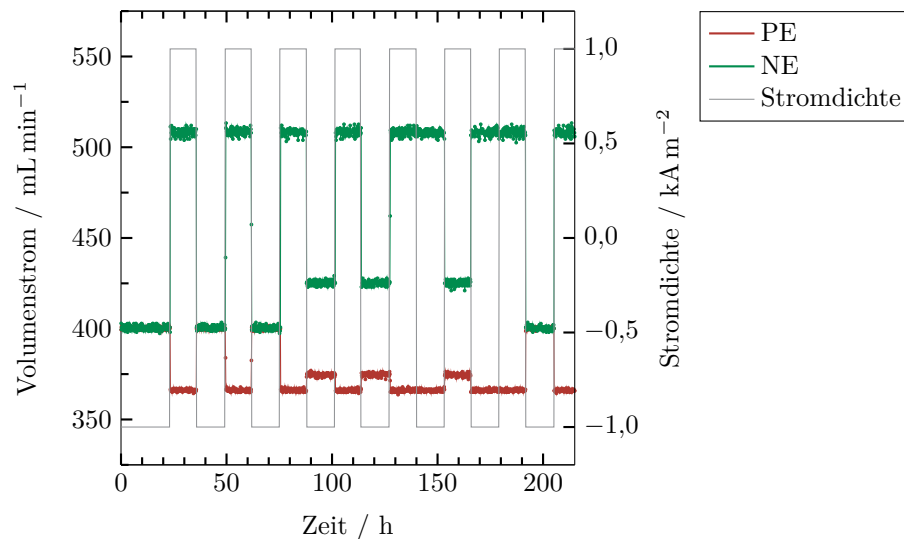


Abbildung 8.9: Volumenstromverläufe des PE und NE im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS12 mit automatisierter Volumenstromregulierung.

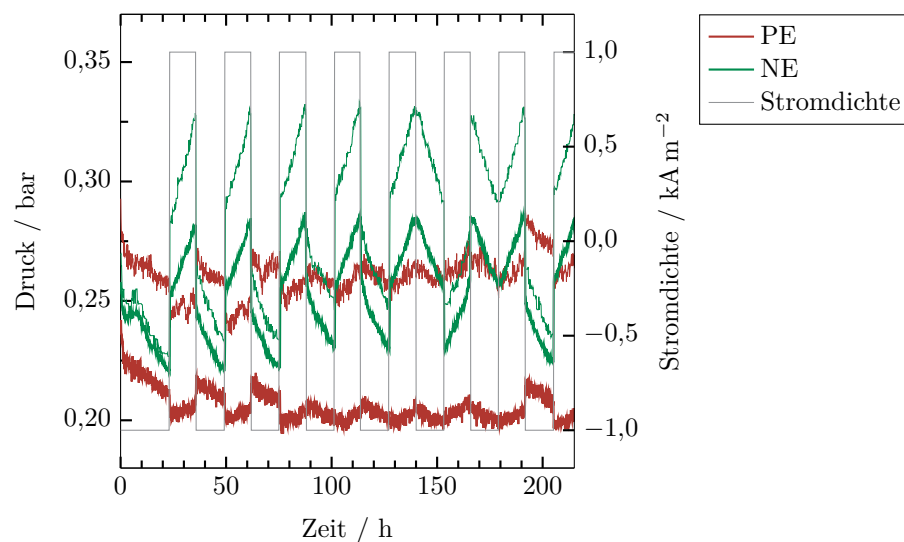


Abbildung 8.10: Differenzdruckverläufe (dicke Linien) und Druck vor den Halbzellen (dünne Linien) für die PE- und NE-Halbzelle im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS12 mit automatisierter Volumenstromregulierung.

Anhand der Messdaten ist zu erkennen, dass die Volumina beider Tanks (Abbildung 8.11) über die aufgenommenen Zyklen annähernd konstant bleiben. Lediglich zwischen Laden und Entladen ist eine Zu- bzw. Entnahme zu beobachten. Während des Prüflaufs werden insgesamt drei Proben entnommen, die in Tabelle G.4 zusammengefasst aufgeführt sind. Es ist eine Vanadiumkonzentrations- und -mengenerhöhung im NE und eine Verdünnung im PE zu beobachten. Dies ist Gegenteilig zu den vorherigen Prüfläufen und entgegen der Erwartung, da

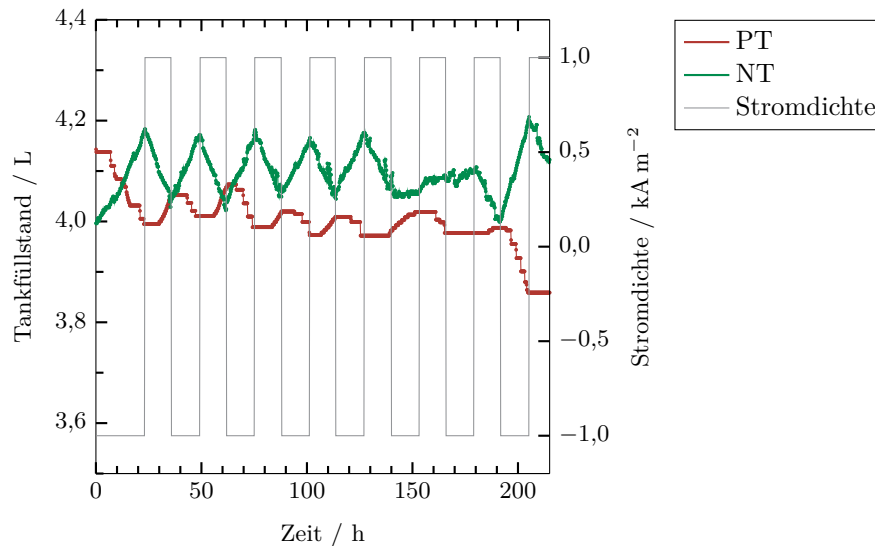


Abbildung 8.11: Füllstandsverläufe des PT und NT im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS12 mit automatisierter Volumenstromregulierung.

sowohl der absolute Eingangsdruck als auch die Druckdifferenz im NE höher ist und damit Elektrolyt vom NE in den PE gedrückt werden müsste.

Aufgrund der Problematik der Füllstandsanzeige im PE und eines undichten Tankdeckels im NE werden beide Tanks ausgetauscht. Anschließend wird ein Prüflauf durchgeführt (KS14), in dem die Volumenstromanpassung erneut automatisiert erfolgt. Zusätzlich wird hinter der PE-Halbzelle ein Nadelventil eingebaut, mit dem durch eine Verringerung des Strömungsquerschnitts der Druck hinter der Zelle erhöht wird. Die Versuchsergebnisse sind in den Abbildungen 8.12 bis 8.14 dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass die Differenz des Eingangsdrucks zwischen beiden Halbzellen wesentlich geringer ist als die des Druckabfalls über die gesamte Höhe der jeweiligen Halbzelle. Der Druckunterschied zwischen Eingang und Ausgang der PE-Halbzelle ist zwar gering (ca. 220 mbar), aber der absolute Druck in der Zelle ist höher (ca. 270 mbar). Währenddessen ist der Unterschied in der NE-Halbzelle geringer. Hier beträgt der Eingangsdruck in etwa 270 mbar bis 300 mbar und der Druckabfall über die Zellhöhe ist ca. 25 mbar geringer. Daher ist die Betrachtung des absoluten Druckverlaufs über die Höhe der Halbzelle aussagekräftiger als die absolute Druckdifferenz über die Zellhöhe. Da eine Messung der Druckverteilung innerhalb der Zelle im FuelCon-Prüfstand mit der verwendeten Messzelle nicht möglich ist, werden beide Verläufe angezeigt, um möglichst viele Informationen zu erhalten. In diesem Prüflauf werden zwölf Lade- / Entladezyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} durchgeführt. Während dieses Prüflaufs können lediglich ein-

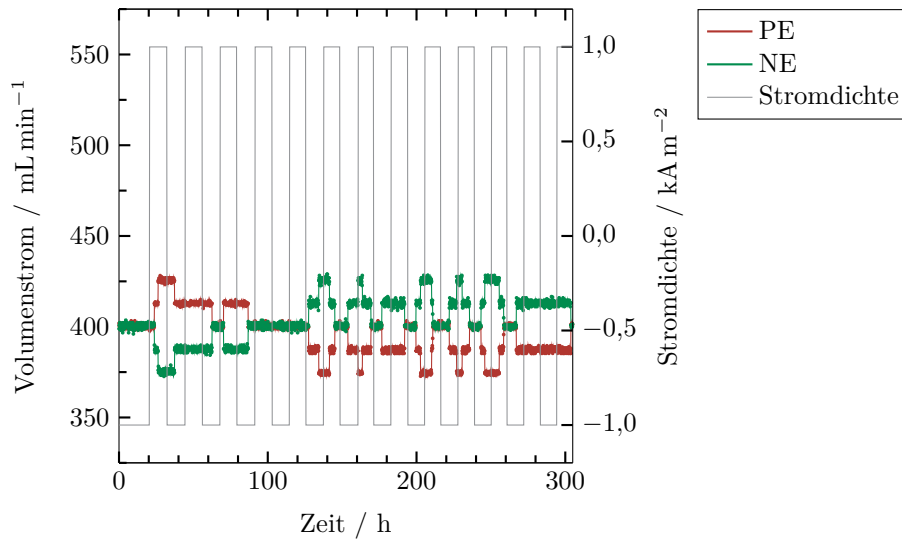


Abbildung 8.12: Volumenstromverläufe des PE und NE im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS14 mit automatisierter Volumenstromregulierung und Druckerhöhung hinter PE-Halbzelle.

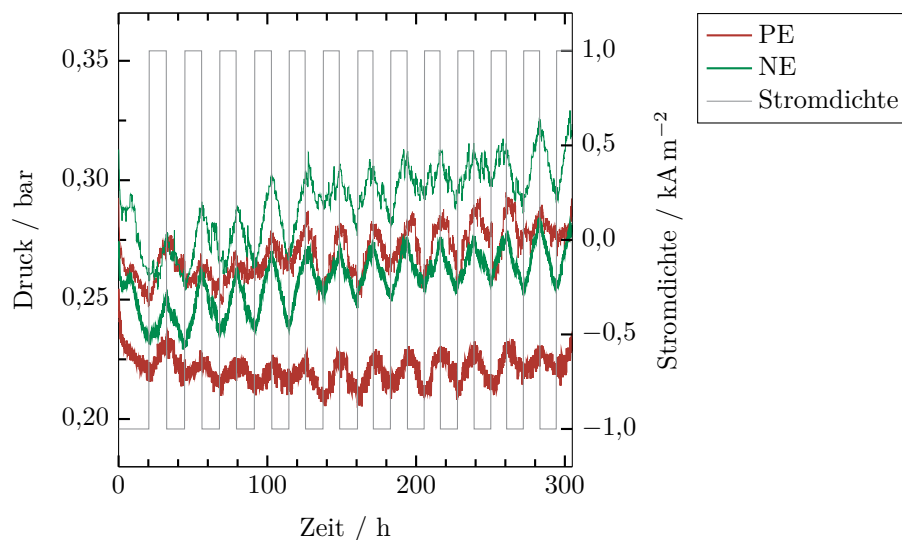


Abbildung 8.13: Differenzdruckverläufe (dicke Linien) und Druck vor den Halbzellen (dünne Linien) für die PE- und NE-Halbzelle im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS14 mit automatisierter Volumenstromregulierung und Druckerhöhung hinter PE-Halbzelle.

mal Elektrolytproben nach Beendigung des Prüflaufs genommen werden (NE: $SoC = 4,9\%$, $c_V = 1,50 \text{ mol L}^{-1}$; PE: $SoC = 15,6\%$, $c_V = 1,52 \text{ mol L}^{-1}$). An den Füllstandsverläufen ist zu erkennen, dass es gelungen ist, die Volumina auf beiden Seiten auf dem gleichen Niveau zu halten. Somit sind die Vanadiummengen auf beiden Seiten ebenfalls auf einem ähnlichen Niveau. Jedoch ist auch erkennbar, dass das Gesamtvolumen im Verlauf des Prüflaufs sinkt, da die Zelle nicht 100 %ig dicht ist. Diese Volumenabnahme wird bei Berechnung der Entladetiefe

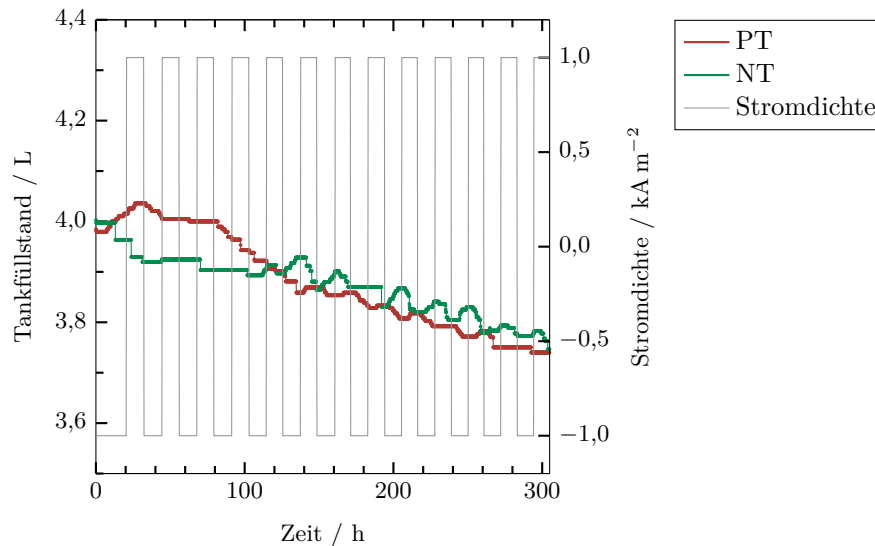


Abbildung 8.14: Füllstandsverläufe des PT und NT im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS14 mit automatisierter Volumenstromregulierung und Druckerhöhung hinter PE-Halbzelle.

entsprechend berücksichtigt. Die mit dem Separator erreichten Wirkungsgrade sind in Tabelle 8.1 für die untersuchten Betriebsarten zusammengefasst aufgelistet. Eine detaillierte Darstellung der Entwicklung der Wirkungsgrade während jeden Versuchs ist im Anhang G.2 tabellarisch und graphisch dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass die Wirkungsgrade CE, VE und EE durch die verwendeten Maßnahmen sinken, der DoD hingegen wesentlich steigt. Dies entspricht auch den Angaben aus dem Patent von Mosso et al. [138]. Die größten Veränderungen sind bei der Betrachtung des VE zu erkennen (Abbildung G.7). Während der VE von der Versuchsdurchführung ohne Eingriff über eine manuelle Steuerung hin zu der automatisierten Regelung größer wird, ist bei dem Versuch mit einer zusätzlichen Druckerhöhung hinter der PE-Halbzelle ein großer Einbruch zu erkennen. Da der Spannungswirkungsgrad mit den inneren Widerständen im System und nicht primär mit dem Crossover zusammenhängt, ist zu vermuten, dass in der neu zusammengebauten Zelle KS14 höhere Widerstände vorhanden sind. Dies könnte u. a. an Inhomogenitäten der Elektrodenmaterialien oder des Separators liegen. Für eine aussagekräftige Begründung müssten jedoch umfangreiche Untersuchungen durchgeführt werden. Um die Methoden bezüglich des Crossover-Einflusses auf die Wirkungsgrade miteinander zu vergleichen, ist vor allem die Betrachtung von CE und DoD sinnvoll. Bei den Messungen ohne und mit automatisierter Volumenstromregulierung steigt der CE über den Verlauf der Messung an, wobei ohne Regelung der größte Anstieg zu erkennen

ist (Abbildung G.6). Bei der manuellen Einstellung des Volumenstroms ist ein annähernd konstanter CE von 90 % zu beobachten. Es ist zu vermuten, dass bei Aufnahme weiterer Zyklen der Abstand des CE von dem Betrieb ohne Regulierung zu den mit Regulierung größer wird. Die Entladetiefe hingegen sinkt von 65 % auf lediglich 55 % nach dem siebten Zyklus ohne Maßnahmen zur Volumenstromanpassung. Bei automatisierter Regelung ist dieser zu Beginn bereits höher und kann über sieben Zyklen konstant auf 75 % gehalten werden. Damit kann ein ähnlicher DoD erreicht werden wie bei Verwendung der NafionTM-Membran N117 mit variablem Elektrolyt-Überlauf von PT zu NT.

Tabelle 8.1: Gemittelte Wirkungsgrade bei Verwendung des Amer-Sil Separators FF40.

Regelstrategie	CE %	VE %	EE %	DoD %	Temp °C
ohne	92	71	65	58	31
manuell	90	72	65	71	31
automatisiert	90	73	65	76	31
automatisiert mit Druckerhöhung auf PE-Seite	90	67	60	74	31

9 Bewertung der untersuchten Kapazitätsausgleichsmethoden

In dieser Arbeit wird für zwei unterschiedliche Separatoren jeweils eine Kapazitätsausgleichsmethode für den laufenden Betrieb untersucht. Im ersten Fall wird die CEM N117 mithilfe der Entwicklung eines mathematischen Modells analysiert. Insbesondere CEM weisen einen hohen Vanadium-Crossover auf, der negative Auswirkungen auf den Langzeitbetrieb der VFB hat. So sinkt die verfügbare Kapazität der Batterie stark ab. Im zweiten Fall wird der poröse Separator FF40 experimentell untersucht. Poröse Separatoren trennen die Ionen der Halbzellen nach ihrer Größe. Hierdurch werden hohe Anforderungen an die Prozessführung gestellt, da eine Druckdifferenz am Separator zu einem erheblichen Crossover führen kann. Poröse Separatoren können durch ihre ionenunspezifische Selektion jedoch auch einen Vorteil bieten, da die Ionenverschiebungen durch geeignete Regelstrategien kontinuierlich im Betrieb ausgeglichen werden können.

In Zuge dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sowohl für CEM als auch für poröse Separatoren Maßnahmen getroffen werden können, um die Kapazität der Batterie aufrechtzuerhalten. Jedoch ist dies mit Einbußen der Strom- und Spannungseffizienz verbunden. Für die CEM wurde ein kontinuierlicher Elektrolyt-Überlauf vom NT in den PT implementiert, während für den porösen Separator durch Volumenstromregulierungen sowie eine zusätzliche Druckerhöhung hinter der PE-Halbzelle der Crossover minimiert werden konnte.

Um beide Ausgleichsmethoden (und damit gleichzeitig die jeweils zugehörigen Systeme) miteinander vergleichen zu können, eignet sich beispielsweise die Betrachtung ihrer Auswirkung auf die Entladetiefe und den Stromwirkungsgrad. Durch den Elektrolyt-Überlauf bei der Membran N117 kann die durch den Crossover bedingte Reduktion des DoD verringert werden. So ist bereits zu Beginn eine höhere Kapazität der VFB verfügbar. Diese bleibt je nach aufgegebenem Überlauf über eine gewisse Zeit höher als der DoD ohne Kapazitätsausgleich. Durch die

Volumenstromregulierung bei Verwendung des porösen Separators FF40 kann ebenfalls eine erhebliche Erhöhung des DoD festgestellt werden. Aufgrund der experimentellen Untersuchung wird hierbei lediglich das Verhalten für sieben Zyklen untersucht. Innerhalb dieser Zyklen ist es gelungen, einen konstanten DoD von ca. 75 % zu erreichen. Dieser Wert ist höher als der durchschnittliche Wert beim Elektrolyt-Überlauf mit der Membran N117. Aber auch hier liegen zu Beginn Entladetiefen zwischen 75 % und 80 % vor, bevor eine Abnahme stattfindet. Bei Betrachtung des Stromwirkungsgrads ist mit der Methode des kontinuierlichen Überlaufs teilweise eine Erhöhung bei einer gut geeigneten Überlaufrate zu erkennen. Ein Nachteil, den diese Methode beinhaltet, ist die Notwendigkeit des Remixings. Dieser Vorgang ist nach einer gewissen Betriebszeit erforderlich, da sich die Konzentrationen stärker verschieben als im Betrieb ohne Überlauf, sodass die Elektrolytstabilität nicht mehr gewährleistet werden kann. Wird dieser Vorgang bei der Betrachtung des gemittelten CE berücksichtigt, resultiert eine Verringerung des Wirkungsgrads durch den Elektrolyt-Überlauf. Auch beim Separator ist aufgrund des gezwungenen Crossovers durch die Prozessführung eine Abnahme des CE zu beobachten. Der Vorteil des porösen Separators ist hierbei, dass vermutlich kein Remixing erforderlich ist, da der Crossover durch die Druckregulierung innerhalb der Zelle beeinflusst wird und sowohl Anionen als auch Kationen den Separator passieren können.

Für beide Kapazitätsausgleichsmethoden unterscheidet sich außerdem der Aufbau der VFB. So ist ein Nachteil des Elektrolyt-Überlaufs, dass dieser einen apparativen Mehraufwand (ggf. Pumpen, Regelarmaturen, Schläuche,...) bedeutet. Für Druckregulierungen über die Prozessführung beim porösen Separator ist eine ausreichende mechanische Stabilität und ein geeigneter Zellaufbau erforderlich. Der Zellaufbau verhindert hierbei, dass es lokal durch die Strömungsführung zu Rissbildungen im Separator kommen kann (z. B. bei Ein- und Auslaufkanälen, die am Separator entlang und nicht an einem Zellrahmen oder innerhalb der Mono-/Bipolarplatte geführt werden). Ein apparativer Mehraufwand ist nicht zwingend erforderlich. Beide Methoden haben gemeinsam, dass eine gute Kenntnis über die Transportvorgänge durch den Separator und die Auswirkungen der Kapazitätsausgleichsmethode auf das System eine Voraussetzung ist, um das jeweilige Verfahren anzuwenden.

Ein Kapazitätsausgleich durch eine intelligente Prozessführung zur Druckregulation ist im Falle der CEM N117 hingegen wirkungslos, da diese hydraulisch dicht ist (siehe Anhang D), sodass eine Veränderung der Druckdifferenz an der

Membran den Crossover nicht beeinflusst. Beim porösen Separator wäre zwar ein Elektrolyt-Überlauf denkbar, allerdings ist hier eine Elektrolytzufuhr zur jeweils anderen Halbzelle innerhalb der Zelle durch den Separator und dadurch eine Kapazitätsausgleichsmethode mit einem geringeren apparativem Umfang möglich. Lediglich der bei Einsatz des porösen Separators Amer-Sil FF40 erreichte CE von 90 % ist für einen sinnvollen Betrieb einer VFB zu gering, weshalb derzeit vor allem IEM Anwendung in der VFB finden. Der Einsatz der NafionTM-Membran N117 ist jedoch mit hohen Verlusten behaftet, sodass sich viele Arbeiten mit weiteren IEM, die einen geringen Crossover aufweisen, beschäftigen. Nichtsdestotrotz ist diese Membran weiterhin Gegenstand vieler Arbeiten [21, 68, 147, 154]. Daneben gibt es inzwischen zahlreiche Forschungsarbeiten zur Entwicklung von geeigneten porösen Separatoren [86–90, 137, 140]. Kann der Crossover verringert und somit der CE erhöht werden, ist der Einsatz poröser Separatoren technisch und wirtschaftlich sinnvoll. Eine Druckregulierung als Maßnahme zur Kapazitätserhaltung wird jedoch bei Verwendung poröser Separatoren wahrscheinlich stets benötigt.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Transportvorgänge durch Separatoren im Betrieb einer VFB zu untersuchen und geeignete Kapazitätsausgleichsmethoden zu entwickeln. Hierfür wurden der elektrische Widerstand und die Vanadium-Diffusionskoeffizienten experimentell für verschiedene Materialien bestimmt und analysiert. Die Kenntnis dieser Parameter ist von entscheidender Bedeutung für die Ermittlung einer optimalen Membran für eine definierte VFB-Anwendung. Diese beiden Größen (Membranwiderstand und Diffusion) wirken sich meist gegenläufig auf den Betrieb der VFB (Strom- und Spannungswirkungsgrade) in Abhängigkeit von ihrer Dicke aus. Die experimentell ermittelten Separator-Parameter wurden anschließend zur mathematischen Beschreibung der Crossover-Vorgänge durch die NafionTM-Membran N117, einer Kationenaustauschermembran, verwendet. Die Validierung dieses Modells erfolgte mit einer eigenen Messung am Prüfstand für zehn Zyklen mit Lade- / Entladestromdichten von $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$. Eine Plausibilitätsüberprüfung des Modells erfolgte mit dem Vergleich weiterer Messungen bei einer Stromdichte von $\pm 2 \text{ kA m}^{-2}$ für zehn Zyklen sowie einer Messung von 100 Zyklen mit einer Stromdichte von $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$. Mit dem validierten Modell wurde anschließend der Kapazitätsausgleich mittels eines kontinuierlichen Elektrolyt-Überlaufs vom PT in den NT untersucht. Hierbei wurden sowohl verschiedene konstante Überlaufraten als auch ein dynamischer Überlauf in das Modell implementiert. Für einen weiteren Separator, den porösen Separator FF40 von Amer-Sil, wurde eine andere Kapazitätsausgleichsmethode analysiert. Hierbei wurde experimentell durch Veränderungen der Prozessführung ein zusätzlicher Crossoverstrom erzwungen, sodass den natürlichen Transportvorgängen durch den Separator entgegenge wirkt werden konnte.

Der elektrische Membranwiderstand wurde für verschiedene Separatoren unter realen Betriebsbedingungen bestimmt. Dies wurde mit in situ Messungen

durchgeführt, wobei der ASR durch elektrochemische Impedanzspektroskopie mittels Festphasenpotentialmesssonden ermittelt wurde. Es zeigte sich, dass das Verhalten der Membranen sehr komplex ist und sich je nach Dicke und Material verschiedene Abhängigkeiten bezüglich Stromdichte und Ladungszustand ergeben. In den meisten Fällen nimmt der ASR mit zunehmender Stromdichte ab. Für die Membran F-1075-PK und den Celgard®3401-Separator ist mit zunehmender Stromdichte während der Entladung nur ein geringer Abfall zu beobachten. Im Gegensatz dazu zeigt die AEM FAP-375-PP einen leichten Anstieg des ASR während des Entladevorgangs mit zunehmender Stromdichte. Bei einem hohen SoC von 90 % zeigt diese Membran sogar einen erheblichen Anstieg des ASR bei hoher Entladestromdichte (2 kA m^{-2}). Des Weiteren zeigte der ASR unterschiedliche SoC-Abhängigkeiten für die untersuchten Materialien. Während der Widerstand mit zunehmendem SoC für die Membran N117 und F-1075-PK sowohl während des Ladens als auch während des Entladens zunimmt, zeigt sich bei der Membran FAP-375-PP ein anderes Verhalten. Hier nimmt der ASR mit zunehmendem SoC während des Ladevorgangs ab, während er im Entladevorgang zunimmt. Für den Celgard® 3401-Separator hingegen wurde insgesamt ein Anstieg des ASR mit sinkendem SoC beobachtet. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass der ASR von Separatoren ähnlicher Struktur mit zunehmender Dicke ansteigt. Diese Tendenz ist jedoch nicht linear. Auffällig ist, dass dünne Separatoren, insbesondere der verwendete Celgard®-Separator, einen deutlich höheren Widerstand aufweisen als von der Leitfähigkeit und Dicke des Elektrolyten zu erwarten ist, was auf Konzentrationsgradienten an den Grenzflächen zwischen Membran und Kern-Elektrolyt zurückzuführen sein kann. Weiterhin kann das Erreichen eines stationären Zustands nach einer Änderung der Stromdichte je nach Dicke der Membran und ihrer inneren Struktur viel Zeit in Anspruch nehmen. So wurde teilweise während der Messung einer Sequenz (8 Minuten) kein stationärer Wert für den ASR erreicht.

Für die Beschreibung der Transportvorgänge durch die Membran sind die Diffusionskoeffizienten der Vanadium-Ionen wesentliche Parameter. Bei Kenntnis dieser Größen können der diffusions- und migrationsbedingte Crossover mathematisch beschrieben werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für zwei CEM (Nafion™ N117 und NR-212) die Vanadiumdiffusionskoeffizienten experimentell unter betriebsnahen Bedingungen bestimmt. Hierfür wurden die Halbzellen einer Zelle jeweils mit Vanadium-Elektrolyt (NE bzw. PE) gefüllt und mit der Membran räumlich voneinander getrennt. Die Entwicklung der Vana-

diumkonzentrationen bei unterschiedlichen Anfangsladungszuständen wurde zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten erfasst. Es stellte sich anders als erwartet heraus, dass der Diffusionsstrom durch die dünnere Membran NR-212 insgesamt nicht größer ist als für die mehr als drei Mal so dicke Membran N117. Für die V^{2+} - und VO^{2+} -Ionen wurden näherungsweise gleiche Werte bestimmt. Der Diffusionskoeffizient der V^{3+} -Ionen ist für die N117-Membran sogar mehr als doppelt so groß wie der der NR-212-Membran. Lediglich für die VO_2^+ -Ionen ist ein größerer Stoffübergang bei der dünneren Membran zu beobachten. Neben der Membrandicke haben somit auch weitere Größen einen Einfluss auf den Diffusionsprozess. So könnte beispielsweise eine Grenzschicht an der Membran einen größeren Einfluss haben. Bei der experimentellen Untersuchung in dieser Arbeit wurde die Volumenveränderung durch den Crossover in den Zellen vernachlässigt (lediglich die Volumenabnahme durch die Probenahme wurde berücksichtigt). Weiterhin wurde lediglich der Vanadium-Transport betrachtet. Daher wäre eine bessere Anpassung an die Messwerte vermutlich durch ein Einbeziehen weiterer Transportvorgänge (wie beispielsweise Ladungsausgleich, Wassertransport, Wassertransport durch komplex gebundenes Wasser, Osmose, Oberflächeneffekte/Grenzschichten) in die Berechnung möglich.

Die Transportvorgänge durch die Membran wurden mit einem 0-dimensionalen Modell mittels einer modifizierten NERNST-PLANCK-Gleichung berechnet. Hiermit war es möglich, das Verhalten der VFB bezüglich Tankvolumen, Ladungszustand und Vanadiumkonzentration zu beschreiben. Mit diesen grundlegenden Annahmen, die die wichtigsten physikalischen und chemischen Prozesse berücksichtigen ohne komplizierte physikalische Differentialgleichungssysteme zu verwenden, konnte ein guter Kompromiss zwischen Modellkomplexität und Genauigkeit erreicht werden. Dies ist für eine Echtzeitanwendung in Form einer Einbindung in ein PLS-System vorteilhaft. Für den Einsatz des Modells in einem PLS-System ist die online-Erfassung des Ladungszustands und der Gesamt-Vanadiumkonzentration beider Elektrolyte ausreichend, um hieraus Überlaufströme zur Aufrechterhaltung der Kapazität zu ermitteln [165–169]. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass ein kontinuierlicher Elektrolyt-Überlauf vom PT in den NT eine erhebliche Verbesserung der Entladekapazität hervorrufen kann. Um die Transportvorgänge durch die Membran noch besser zu verstehen, kann das Modell erweitert werden. So kann der Wechsel zwischen Lade- und Entladevorgang durch die Implementierung der Kinetik spannungsgesteuert erfolgen. Auch sind hierdurch weitere Prozessführungen möglich wie

eine Fahrweise bei konstanter Leistung. Weiterhin können Alterungseffekte der Zellkomponenten untersucht und berücksichtigt werden. Hierbei wären eine Abnahme der Kinetik durch Alterung der Elektroden oder ein erhöhter Crossover durch Vergrößerung der Membrankanäle denkbare Szenarien [31]. Ebenso findet mit zunehmender Zeit eine Erhöhung der Überspannungen durch eine steigende Zellpolarisation statt, die auf die mit der Zeit abnehmende Protonenleitfähigkeit der NafionTM-Membran zurückgeführt werden kann. Hieraus resultiert ein schnelleres Erreichen der Spannungsgrenzen beim Laden und Entladen. Die Abnahme der Protonenleitfähigkeit wird meist durch die Absorption von Kationen in den Membranmaterialien verursacht [91]. Außerdem könnte bei Betrachtung der Reaktionswärme durch die Entladereaktionen untersucht werden, ob die in dieser Arbeit getroffene Annahme gerechtfertigt ist, diesen Einfluss für die untersuchten Überlaufströme zu vernachlässigen. Tang et al. und Cao et al. [128, 170] stellten zwar in ihrer Arbeit eine signifikante Temperaturerhöhung durch den Crossover fest, jedoch nur im Standby-Betrieb. Während des Lade- oder Entladevorgangs ist die Temperaturerhöhung vernachlässigbar, da der Elektrolytstrom eine wichtige Rolle bei der Wärmeübertragung und -ableitung übernimmt. Je nach Zusammensetzung des überführenden Elektrolyten finden unterschiedliche Entladereaktionen in den jeweiligen Halbzellen statt. Daher ist diese Betrachtung eines SoC-abhängigen Überlaufs auch unabhängig von der Temperatur eine interessante Fragestellung. Weiterhin kann eine temperaturabhängige Betrachtung der Crossover-Vorgänge je nach Einsatzgebiet der VFB sinnvoll sein. Je höher die Temperatur ist, desto stärker ist die Ionenbeweglichkeit und desto größer ist auch der Crossover durch den Separator. Bei Einsatzgebieten in warmen Regionen ist eine Betrachtung der Elektrolyt-Temperaturentwicklung aufgrund der Nebenreaktionen durch den Crossover und einen möglichen Überlauf wichtig zur Beurteilung der Einsatzfähigkeit der VFB.

Um die komplexen Prozesse innerhalb der Membran zu klären, ist zum einen die Kenntnis der Transportvorgänge durch die Membran bei den untersuchten Bedingungen erforderlich. Zum anderen finden auch Vorgänge in der Membran statt, die in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wurden. So können V_2^+ -Ionen in der Membran mit VO^{2+} - oder VO_2^+ -Ionen reagieren, sofern diese aufeinander treffen. Weiterhin kann die Zusammensetzung innerhalb der Membran von der des in der Halbzelle befindlichen Elektrolyten abweichen. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn die Ionen unterschiedlich stark an den funktionellen Gruppen der Membran gebunden und wieder gelöst werden. Mithilfe des in dieser Arbeit

vorgestellten Modells ist es möglich, die Stoffströme durch die Membran N117 bei unterschiedlichen Bedingungen zu bestimmen. Im Zusammenhang mit den ermittelten ASR kann eine auf diese Ergebnisse aufbauende Modellerweiterung durchgeführt werden, sodass ein tieferes Verständnis der Vorgänge innerhalb der Membran erlangt und der ASR möglicherweise sogar für weitere Prozess-Bedingungen berechnet werden kann.

Die Auswahl eines geeigneten Separators findet vor allem über die Betrachtung der Handhabbarkeit, der Energieeffizienz, der Kosten und der Lebensdauer statt. Während die Handhabbarkeit lediglich für die Montage und für den Austausch der Separatoren relevant ist, ist die Energieeffizienz hingegen eine wichtige Größe für die Entscheidung, ob ein Material den technischen Anforderungen entspricht. Für die Kommerzialisierung einer VFB spielen außerdem die Investitionskosten eine wesentliche Rolle. Diese werden beeinflusst durch den Beschaffungswert und die Lebensdauer des Separators. Neben der intensiv erforschten Membran N117 werden zunehmend weitere Separator-Materialien für den Einsatz in einer VFB untersucht. Eine vielversprechende Alternative sind poröse Separatoren, da diese um ein Vielfaches günstiger sind als IEM. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit der Amer-Sil-Separator FF40 untersucht. Es wurde hierbei sowohl der ASR bei einem SoC von 50 % ermittelt, als auch der Betrieb im Prüfstand ohne und mit Kapazitätsausgleichsmethoden, in Form von unterschiedlichen Prozessführungen zur Druckregulierung, untersucht. Trotz seiner Dicke von $420\text{ }\mu\text{m}$ weist dieser Separator einen moderaten ASR von $0,53\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ auf. Im Verhältnis zur Dicke ist dieser Wert zwar sehr gering, jedoch liegt der absolute Wert im Bereich vieler weiterer IEM und ist somit kein Vorteil dieses Materials. Der Separator Celgard® 3401 hingegen weist einen wesentlich geringeren Widerstand auf bei jedoch gleichzeitig unzureichender mechanischen Stabilität für einen praktischen Betrieb.

Im Betrieb des Amer-Sil-Separators ohne Regelstrategie wurde lediglich ein durchschnittlicher DoD von 58 % erreicht. Dieser konnte durch einen kontrolliert erzwungen Crossover über die Prozessführung erhöht werden, jedoch ist der Stromwirkungsgrad mit ungefähr 90 % noch zu gering für einen Einsatz in der VFB. Die Druckregulierungen durch die Prozessführung konnten aufgrund einer defekten Füllstandsanzeige jedoch nicht weiter optimiert werden. Aus diesem Grund ist es denkbar, dass höhere Entladekapazitäten erreicht werden können. Mithilfe eines Modells zur Beschreibung der Crossover-Vorgänge kann ferner der Netto-Massenstrom durch den Separator berechnet werden. Hierdurch kann

möglicherweise mit geeigneten Maßnahmen durch eine intelligente Prozessführung und mögliche apparative Eingriffe (Verringerung des Durchflussquerschnitts zur Druckerhöhung) der Crossover minimiert werden, sodass auch eine Erhöhung des Stromwirkungsgrads realisierbar wäre. Wenn die Wirkungsgrade durch einfache Maßnahmen erhöht werden können, hat der poröse Separator FF40 in allen genannten Aspekten (Wirkungsgrad, Kosten, Handhabbarkeit) einen Vorteil gegenüber der CEM N117, sodass ein Einsatz in der VFB realistisch wäre. Aus diesem Grund ist es empfehlenswert die Transport-Prozesse durch poröse Separatoren sowie geeignete Kapazitätsausgleichsmaßnahmen weiter zu untersuchen.

A Stromerzeugungs- und Stromverbrauchskurven

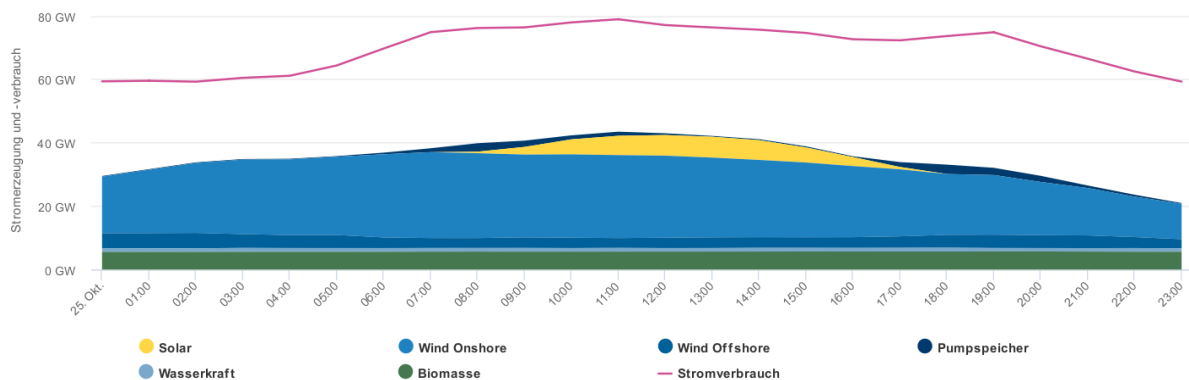


Abbildung A.1: Tagesverlauf von Stromerzeugung und -verbrauch für Deutschland aus [30] für den 25.10.2018.

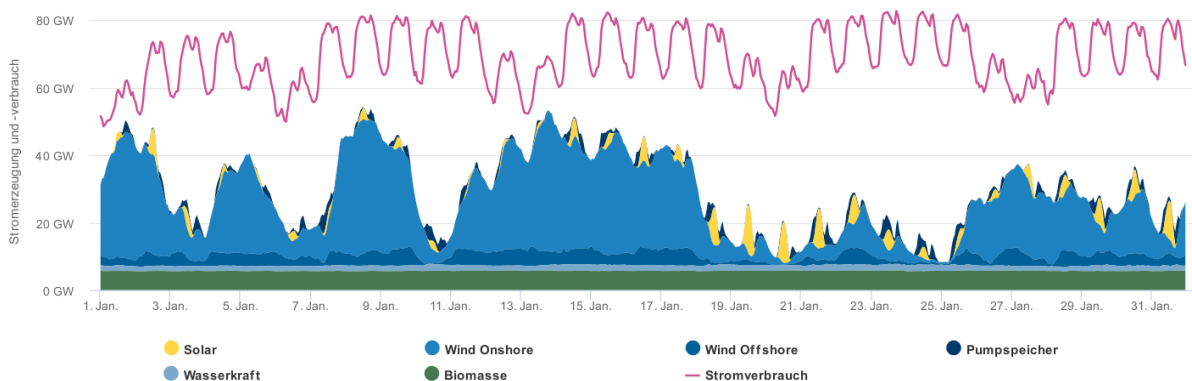


Abbildung A.2: Monatsverlauf von Stromerzeugung und -verbrauch für Deutschland aus [30] für Januar 2019.

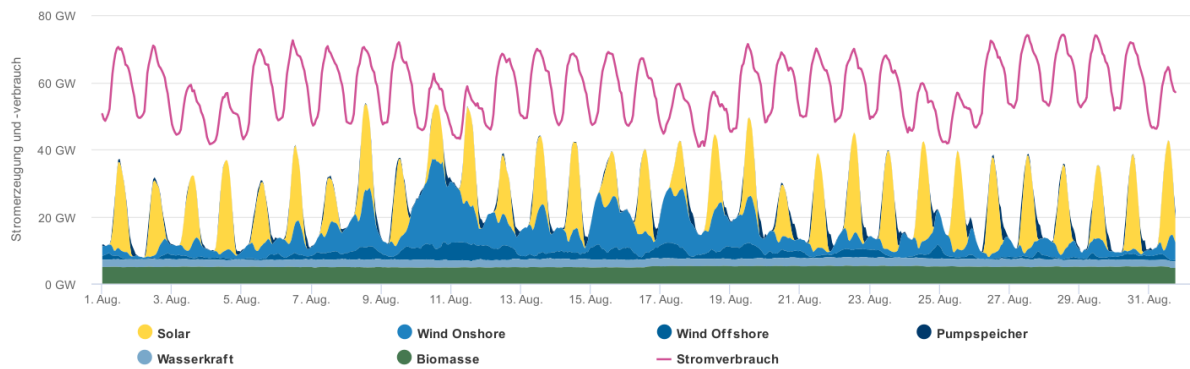


Abbildung A.3: Monatsverlauf von Stromerzeugung und -verbrauch für Deutschland aus [30] für August 2019.

B Technische Zeichnung der Messzelle für die ASR-Bestimmung

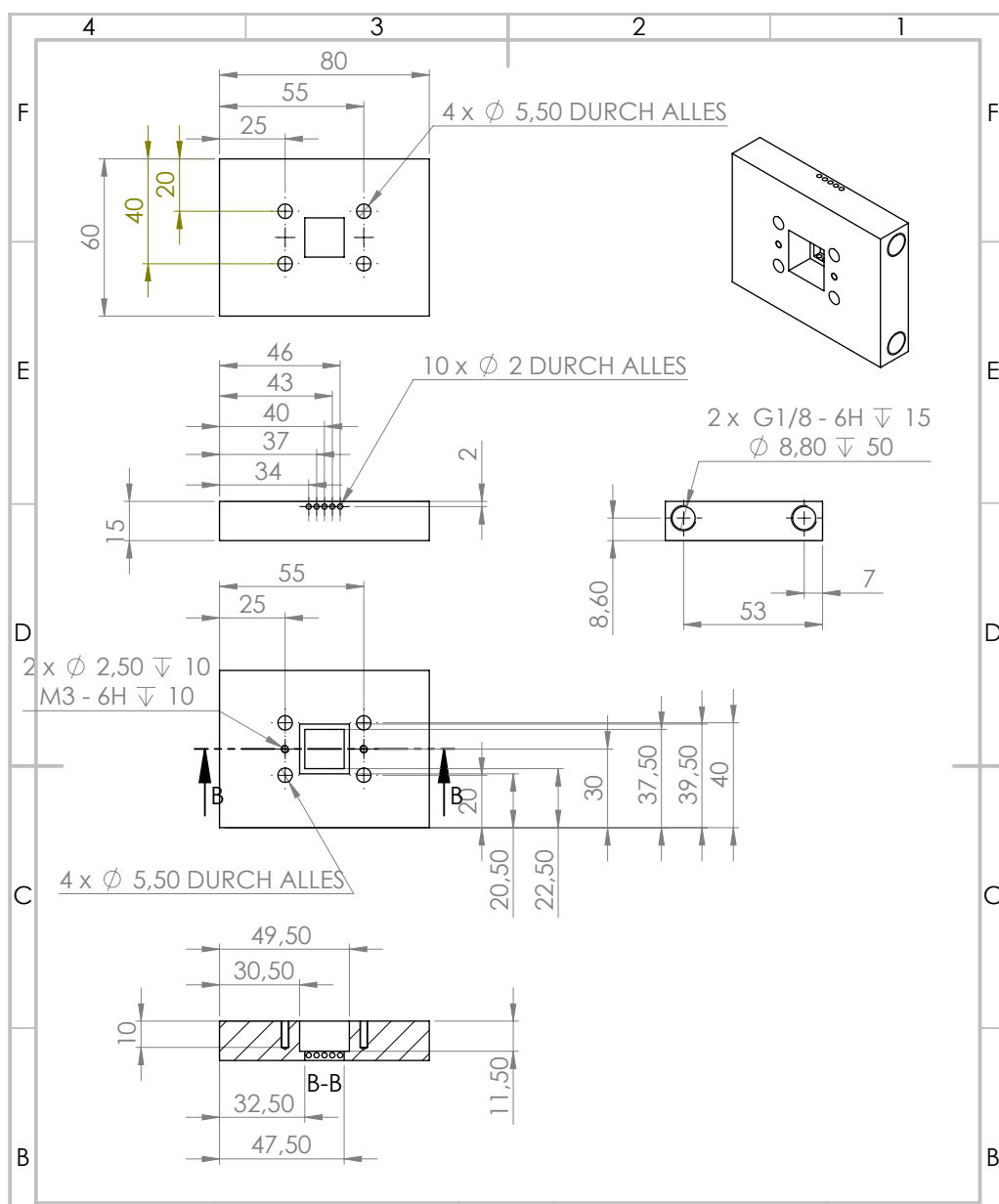


Abbildung B.1: Technische Zeichnung der Messzelle zur ASR-Bestimmung.

C Versuchsergebnisse und -auswertung zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten

C.1 Probenahmeprotokolle

Nafion™ N117

Versuchsreihe 01

Tabelle C.1: Protokoll der Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117 bei einem Start-SoC von 100 % im PE und 84 % im NE.

Höhe	Zelle 1		Zelle 2		Zelle 3		Zelle 4		Zelle 5		Entnahme aus
Zeit	PE	NE	PE	NE	PE	NE	PE	NE	PE	NE	Nr. Zelle
Tag	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	
0	5,3	5,4	5,2	5,3	5,3	5,4	5,2	5,2	5,1	5,3	4 und 5
1	5,6	5,2	5,4	5,0	5,6	5,2	5,4	4,9	5,4	5,1	
2	5,8	5,0	5,5	4,9	5,7	5,0	4,6	4,0	4,6	4,1	
3	5,9	5,1	5,5	4,9	4,9	4,2	4,6	3,8	4,6	4,2	2
6 ¹	4,9	4,4	4,7	4,0	4,8	4,1	4,8	3,8	4,6	4,2	1 bis 5

¹keine N₂-Zufuhr ab Tag 4

Tabelle C.2: Protokoll des Ladungszustands und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der NafionTM-Membran N117 bei einem Start-SoC von 100 % im PE und 84 % im NE.

	PE		NE		Entnahme aus
Zeit Tag	SoC %	$c_{V,ges}$ $mol\ L^{-1}$	SoC %	$c_{V,ges}$ $mol\ L^{-1}$	Nr. Zelle
0	100	1,54	84,4	1,63	
1	95,5	1,54	88,4	1,61	4
1	93,2	1,55	85,7	1,62	5
2	87,9	1,52	81,5	1,59	3
3	78,0	1,55	79,2	1,58	1
3	77,7	1,58	63,3	1,60	2
6 ¹	62,0	1,61	65,1	1,53	1
6 ¹	59,4	1,65	62,4	1,52	2
6 ¹	69,8	1,60			3
6 ¹	68,3	1,64	67,9	1,57	4
6 ¹	59,3	1,65	59,6	1,53	5

Versuchsreihe 02

Tabelle C.3: Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117 bei einem Start-SoC von 100 % im PE und 85 % im NE.

Höhe	Zelle 1		Zelle 2		Zelle 3		Zelle 4		Zelle 5		Entnahme aus
Zeit Tag	PE cm	NE cm	PE cm	NE cm	PE cm	NE cm	PE cm	NE cm	PE cm	NE cm	Nr. Zelle
0	5,3	5,3	5,4	5,4	5,3	5,2	5,3	5,4	5,3	5,3	
1	5,4	5,1	5,6	5,2	5,4	5,0	4,6	4,3	4,5	4,2	4 und 5
2	5,6	5,0	4,7	4,3	4,6	4,1	4,7	4,3	4,6	4,0	2 und 3
3	4,8	4,2	4,7	4,0	4,7	4,0	4,7	4,2	4,6	4,1	1
4	4,8	4,1	4,7	4,2	4,7	4,0	4,7	4,2	4,5	4,0	4 und 5

Tabelle C.4: Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117 bei einem Start-SoC von 100 % im PE und 85 % im NE.

	PE		NE		Entnahme aus
Zeit Tag	SoC %	$c_{V,ges}$ $mol\ L^{-1}$	SoC %	$c_{V,ges}$ $mol\ L^{-1}$	Nr. Zelle
0	100	1,55	84,6	1,67	
1	93,9	1,44	82,9	1,66	4
1	93,8	1,44	83,4	1,65	5
2	84,1	1,55	77,2	1,62	2
2	93,2	1,53	84,6	1,64	3
3	80,5	1,57	78,1	1,59	1
4	71,3	1,62	74,0	1,58	4
4	68,0	1,62	71,7	1,57	5

Versuchsreihe 03

Tabelle C.5: Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117
bei einem Start-SoC von 100 % im PE und 83 % im NE.

Höhe	Zelle 1		Zelle 2		Zelle 3		Zelle 4		Zelle 5		Entnahme aus
Zeit	PE	NE	PE	NE	PE	NE	PE	NE	PE	NE	Nr. Zelle
Tag	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	
0	5,3	5,3	5,3	5,2	5,4	5,3	5,4	5,3	5,4	5,2	
2	5,5	5,1	5,4	5,0	5,6	5,2	4,6	4,3	4,7	4,2	4 und 5
5	4,8	4,2	4,4	4,1	5,6	5,1	4,6	4,3	4,7	4,2	1 und 2
6	4,8	4,2	4,4	4,1	4,8	4,3	4,8	4,2	4,7	4,1	3
7	4,8	4,3	4,3	4,1	4,8	4,2	3,8	3,3	3,9	3,3	4 und 5
8	3,9	3,4	2,6	2,5	4,8	4,2	3,8	3,3	3,9	3,2	1 und 2
9	3,1	2,6	2,5	2,4	3,9	3,3	3,8	3,4	4,0	3,2	1 und 3
10	3,2	2,7	2,4	2,4	3,9	3,3	3,8	3,4	4,0	3,2	

²N₂-Schlauch hat sich während Titration des NE gelöst, daher etwas zu geringer SoC-Wert

³bei Probenahme des NE sind zwei Tropfen Elektrolyt aus der Pipette getropft, wodurch kein Wert für den NE angegeben werden kann

Tabelle C.6: Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117 bei einem Start-SoC von 100 % im PE und 83 % im NE.

Zeit Tag	PE		NE		Entnahme aus
	SoC %	$c_{V,ges}$ $mol\ L^{-1}$	SoC %	$c_{V,ges}$ $mol\ L^{-1}$	Nr. Zelle
0	100	1,55	83,4	1,67	
2	87,1	1,54	78,4	1,65	4
2	85,4	1,55	79,8	1,64	5
5	72,5	1,58	77,2	1,57	1
5	65,5	1,64	73,1	1,55	2
6	77,3	1,57	75,3	1,62	3
7	61,4	1,63	70,0	1,53	4
7	56,4	1,43	66,2	1,51	5
8	58,7	1,61	66,1	1,51	1
8	48,6	1,70	63,8	1,47	2 ²
9	55,0	1,61	63,8	1,49	1
9	68,2	1,61	69,5	1,58	3
12	60,2	1,63			3 ³
12	41,8	1,70	53,4	1,48	4
12	36,5	1,73	44,8	1,46	5

Versuchsreihe 04

Tabelle C.7: Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117 bei einem Start-SoC von 52 % im PE und 50 % im NE.

Höhe	Zelle 1		Zelle 2		Zelle 3		Zelle 4		Zelle 5		Entnahme aus
Zeit	PE	NE	PE	NE	PE	NE	PE	NE	PE	NE	Nr. Zelle
Tag	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	
0	5,4	5,3	5,4	5,3	5,5	5,4	5,4	5,3	5,4	5,5	
1	5,5	5,1	5,5	5,1	5,6	5,2	4,6	4,4	4,7	4,4	4 und 5
2	4,7	4,2	4,7	4,2	5,7	5,0	4,6	4,3	4,7	4,3	1 und 2
3	4,7	4,2	4,8	4,2	4,8	4,2	4,8	4,3	4,7	4,3	3
4	4,8	4,2	4,7	4,2	4,7	4,1	3,8	3,3	3,8	3,4	4 und 5
7	4,8	4,3	4,7	4,2	4,6	4,2	3,7	3,3	3,7	3,4	

Tabelle C.8: Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117 bei einem Start-SoC von 52 % im PE und 50 % im NE.

	PE		NE		Entnahme aus
Zeit	SoC	$c_{V,ges}$	SoC	$c_{V,ges}$	Nr. Zelle
Tag	%	mol L ⁻¹	%	mol L ⁻¹	
0	51,8	1,57	50,0	1,65	
1	48,2	1,54	48,7	1,66	4
1	46,9	1,55	48,1	1,66	5
2	42,3	1,53	45,2	1,66	1
2	41,3	1,55	44,8	1,66	2
3	37,4	1,56	43,1	1,62	3
4 ⁴	39,3	1,56	42,3	1,66	4
4 ⁴	34,2	1,58	38,5	1,69	5
7 ⁴	27,0	1,52	30,6	1,61	1
7 ⁴	24,5	1,60	31,5	1,64	2
7 ⁴	24,5	1,59	29,8	1,63	3

⁴N₂-Versorgung aus für 45 Minuten nach Messung Tag 3

Versuchsreihe 05

Tabelle C.9: Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117 bei einem Start-SoC von 52 % im PE und 48 % im NE.

Höhe	Zelle 1		Zelle 2		Zelle 3		Zelle 4		Zelle 5		Entnahme aus
Zeit	PE	NE	PE	NE	PE	NE	PE	NE	PE	NE	Nr. Zelle
Tag	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	
0	5,3	5,4	5,3	5,3	5,3	5,3	5,4	5,2	5,3	5,3	
1	5,4	5,2	5,4	5,2	5,4	5,1	4,6	4,2	4,6	4,3	4 und 5
2	5,5	5,1	5,5	5,1	4,6	4,2	4,6	4,2	4,6	4,3	3
3	4,7	4,2	4,6	4,2	4,6	4,1	4,6	4,1	4,6	4,2	1 und 2
4	4,7	4,2	4,6	4,2	4,6	4,1	3,7	3,2	3,7	3,3	4 und 5
7	4,8	4,3	4,6	4,2	4,5	4,1	3,7	3,2	3,7	3,3	

Tabelle C.10: Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117 bei einem Start-SoC von 52 % im PE und 48 % im NE.

	PE		NE		Entnahme aus
Zeit	SoC	$c_{V,ges}$	SoC	$c_{V,ges}$	Nr. Zelle
Tag	%	mol L ⁻¹	%	mol L ⁻¹	
0	51,8	1,57	48,2	1,66	
1	47,1	1,57	48,3	1,65	4
1	45,9	1,55	47,3	1,67	5
2	41,1	1,55	45,3	1,66	3
3	39,0	1,54	42,5	1,64	1
3	38,0	1,54	43,2	1,64	2
4	38,7	1,56	40,4	1,66	4
4	33,7	1,57	37,0	1,65	5
7	27,4	1,53	32,5	1,60	1
7	25,2	1,59	32,1	1,63	2
7	24,6	1,60	31,7	1,63	3

Versuchsreihe 06

Tabelle C.11: Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117 bei einem Start-SoC von 12 % im PE und 10 % im NE.

Höhe	Zelle 1		Zelle 2		Zelle 3		Zelle 4		Zelle 5		Entnahme aus
Zeit Tag	PE cm	NE cm	PE cm	NE cm	PE cm	NE cm	PE cm	NE cm	PE cm	NE cm	Nr. Zelle
0	5,5	5,4	5,5	5,4	5,4	5,4	5,5	5,4	5,5	5,5	
1	5,6	5,2	5,6	5,2	5,6	5,2	4,8	4,3	4,8	4,3	4 und 5
2	5,8	5,2	4,8	4,2	4,8	4,2	4,8	4,2	4,8	4,3	2 und 3
4	4,9	4,2	4,9	4,2	4,8	4,1	4,8	4,2	4,9	4,2	1
7	5,0	4,3	4,7	4,2	4,7	4,2	4,6	4,2	4,8	4,3	

Tabelle C.12: Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117 bei einem Start-SoC von 12 % im PE und 10 % im NE.

	PE		NE		Entnahme aus
Zeit Tag	SoC %	$c_{V,ges}$ $mol\ L^{-1}$	SoC %	$c_{V,ges}$ $mol\ L^{-1}$	Nr. Zelle
0	12,0	1,58	9,7	1,63	
1	10,1	1,56	9,8	1,70	4
1	9,8	1,56	9,8	1,70	5
2	8,5	1,55	7,8	1,71	2
2	7,6	1,52	7,0	1,71	3
4	7,1	1,48	4,8	1,71	1
7	1,5	1,49	-3,3	1,76	3
7	2,8	1,48	-1,8	1,76	4
7	1,9	1,50	-2,8	1,76	5

Versuchsreihe 07

Tabelle C.13: Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117 bei einem Start-SoC von 12 % im PE und 11 % im NE.

Höhe	Zelle 1		Zelle 2		Zelle 3		Zelle 4		Zelle 5		Entnahme aus
Zeit	PE	NE	PE	NE	PE	NE	PE	NE	PE	NE	Nr. Zelle
Tag	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	
0	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,4	5,3	5,5	5,4	
1	5,5	5,1	5,5	5,1	5,5	5,0	4,7	4,2	4,8	4,2	4 und 5
2	5,6	5,0	5,6	5,1	4,7	4,1	4,8	4,1	4,8	4,1	3
3	4,8	4,2	4,7	4,2	4,8	4,0	4,8	4,1	4,8	4,1	1 und 2
4	4,9	4,2	4,7	4,1	4,7	4,1	3,9	3,2	3,9	3,3	4 und 5

Tabelle C.14: Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117 bei einem Start-SoC von 12 % im PE und 11 % im NE.

	PE		NE		Entnahme aus
Zeit	SoC	$c_{V,ges}$	SoC	$c_{V,ges}$	Nr. Zelle
Tag	%	mol L ⁻¹	%	mol L ⁻¹	
0	12,2	1,60	11,4	1,65	
1	9,9	1,56	10,5	1,69	4
1 ⁵	9,6	1,56		1,69	5
2	7,9	1,53	7,8	1,72	3
3	7,4	1,52	7,5	1,70	1
3	6,8	1,53	5,7	1,71	2
4	5,5	1,53	3,7	1,75	4
4	5,2	1,53	2,5	1,76	5
7	3,9	1,47	-0,3	1,73	1
7	3,0	1,51	-1,2	1,76	2
7	1,9	1,50	-3,4	1,75	3

⁵ ohne N₂-Zufuhr bei NE-Messung, daher keine Angabe des SoC möglich

Versuchsreihe 08

Tabelle C.15: Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117 bei einem Start-SoC von 12 % im PE und 11 % im NE.

Höhe	Zelle 1		Zelle 2		Zelle 3		Zelle 4		Zelle 5		Entnahme aus
Zeit Tag	PE cm	NE cm	PE cm	NE cm	PE cm	NE cm	PE cm	NE cm	PE cm	NE cm	Nr. Zelle
0	5,2	5,4	5,3	5,4	5,3	5,3	5,3	5,2	5,3	5,4	
1	5,4	5,3	5,5	5,2	5,4	5,1	5,5	5,0	5,5	5,2	
2	5,4	5,2	5,6	5,1	5,5	5,1	5,6	4,9	5,5	5,1	
4	5,5	5,3	5,6	5,1	5,5	5,0	5,6	4,9	5,6	5,0	
7	5,5	5,3	5,5	5,1	5,4	5,0	5,5	4,8	5,6	4,9	

Tabelle C.16: Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran N117 bei einem Start-SoC von 12 % im PE und 11 % im NE.

	PE		NE		Entnahme aus
Zeit Tag	SoC %	$c_{V,ges}$ $mol\ L^{-1}$	SoC %	$c_{V,ges}$ $mol\ L^{-1}$	Nr. Zelle
0	12,2	1,60	11,1	1,67	
7	3,2	1,48	-0,4	1,71	1
7	4,6	1,50	0,6	1,73	2
7	3,2	1,50	-1,4	1,77	3
7	4,9	1,52	1,2	1,76	4
7	4,9	1,52	0,8	1,75	5

Nafion™ NR-212

Versuchsreihe 09

Tabelle C.17: Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran NR-212 bei einem Start-SoC von 100 % im PE und 841 % im NE.

Höhe	Zelle 1		Zelle 2		Zelle 3		Zelle 4		Zelle 5		Entnahme aus
Zeit	PE	NE	PE	NE	PE	NE	PE	NE	PE	NE	Nr. Zelle
Tag	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	
0	5,3	5,3	5,2	5,3	5,3	5,4	5,3	5,3	5,2	5,4	1, 2, 3, 4 und 5
1	5,5	5,0	5,4	5,0	5,4	5,1	5,4	5,0	5,4	5,1	
2	5,6	4,9	5,4	5,0	5,5	5,0	5,4	5,0	5,5	5,0	
3	4,9	4,1	4,5	4,1	4,7	4,3	4,5	4,2	4,6	4,2	
4	4,8	4,0	4,6	4,1	4,6	4,2	4,6	4,1	4,6	4,2	
7	4,9	4,0	4,6	4,2	4,6	4,3	4,6	4,1	4,6	4,1	

Tabelle C.18: Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der NafionTM-Membran NR-212 bei einem Start-SoC von 100 % im PE und 84 % im NE.

	PE		NE		Entnahme aus
Zeit Tag	SoC %	$c_{V,ges}$ $mol\ L^{-1}$	SoC %	$c_{V,ges}$ $mol\ L^{-1}$	Nr. Zelle
0	100	1,54	84,0	1,67	
3	79,6	1,59	77,9	1,61	1
3	78,1	1,60	78,2	1,60	2
3	79,7	1,59	78,3	1,60	3
3	82,5	1,59	78,2	1,59	4
3	80,7	1,59	77,3	1,62	5
7	59,3	1,65	71,3	1,46	1
7	58,3	1,70	69,3	1,49	2
7	62,7	1,67	69,7	1,53	3
7	59,9	1,69	66,9	1,51	4
7	62,3	1,67	66,8	1,51	5

Versuchsreihe 10

Tabelle C.19: Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran NR-212 bei einem Start-SoC von 51 % im PE und 51 % im NE in den Zellen 1 bis 3 sowie 100 % im PE und 81 % im NE in den Zellen 4 und 5. Wiederholung mit verwendeter Membran aus Versuchsreihe 09.

Höhe	Zelle 1		Zelle 2		Zelle 3		Zelle 4		Zelle 5		Entnahme aus
Zeit	PE	NE	PE	NE	PE	NE	PE	NE	PE	NE	Nr. Zelle
Tag	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	
0	5,5	5,4	5,4	5,3	5,4	5,3	5,4	5,4	5,3	5,3	1, 2, 3, 4 und 5
1	5,7	5,1	5,6	5,1	5,6	5,1	5,5	5,0	5,4	5,2	
2	5,8	5,1	5,6	5,1	5,6	5,0	5,7	5,0	5,4	5,1	
3	5,0	4,2	4,8	4,2	4,7	4,2	4,8	4,2	4,7	4,2	
4	5,0	4,2	4,7	4,1	4,7	4,2	4,7	4,1	4,6	4,1	
7	5,1	4,2	4,8	4,2	4,7	4,0	4,7	4,2	4,6	4,2	

⁶etwas Elektrolyt von PE Zelle 1 in NE Zelle 1 getropft, daher NE nicht in Auswertung

Tabelle C.20: Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der NafionTM-Membran NR-212 bei einem Start-SoC von 51 % im PE und 51 % im NE in den Zellen 1 bis 3 sowie 100 % im PE und 841 % im NE in den Zellen 4 und 5.

Zeit Tag	PE		NE		Entnahme aus
	SoC %	$c_{V,ges}$ mol L^{-1}	SoC %	$c_{V,ges}$ mol L^{-1}	Nr. Zelle
0	51,4	1,54	50,9	1,65	
0	100	1,54	84,4	1,67	
3	41,2	1,53	45,2	1,66	1
3	41,2	1,56	43,3	1,67	2
3	42,2	1,56	43,7	1,69	3
3	82,6	1,58	75,9	1,64	4
3	86,6	1,56	73,7	1,66	5
7 ⁶	31,7	1,55			1
7	31,4	1,59	37,0	1,64	2
7	33,3	1,58	35,1	1,66	3
7	64,1	1,68	69,8	1,53	4
7	72,4	1,62	68,7	1,59	5

Versuchsreihe 11

Tabelle C.21: Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran NR-212 bei einem Start-SoC von 12 % im PE und 10 % im NE in den Zellen 1 bis 3 sowie 52 % im PE und 47 % im NE in den Zellen 4 und 5.

Höhe	Zelle 1		Zelle 2		Zelle 3		Zelle 4		Zelle 5		Entnahme aus
Zeit	PE	NE	PE	NE	PE	NE	PE	NE	PE	NE	Nr. Zelle
Tag	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	
0	5,4	5,3	5,4	5,3	5,3	5,3	5,3	5,2	5,4	5,3	1, 2, 3, 4 und 5
1	5,5	5,0	5,5	5,0	5,5	5,0	5,5	4,9	5,5	5,0	
2	5,7	5,0	5,7	4,9	5,6	5,0	5,5	4,9	5,6	5,0	
3	4,7	4,2	4,8	4,1	4,8	4,2	4,7	4,1	4,8	4,2	
4	4,8	4,2	4,8	4,1	4,8	4,2	4,7	4,1	4,8	4,2	
7	4,9	4,2	4,8	4,1	4,8	4,1	4,7	4,1	4,7	4,2	

Tabelle C.22: Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der NafionTM-Membran NR-212 bei einem Start-SoC von 12 % im PE und 10 % im NE in den Zellen 1 bis 3 sowie 52 % im PE und 47 % im NE in den Zellen 4 und 5.

Zeit Tag	PE		NE		Entnahme aus
	SoC %	$c_{V,ges}$ $mol\ L^{-1}$	SoC %	$c_{V,ges}$ $mol\ L^{-1}$	Nr. Zelle
0	11,9	1,60	9,9	1,68	
0	51,6	1,59	46,9	1,68	
3	7,5	1,49	5,2	1,74	1
3	7,6	1,52	4,4	1,75	2
3	8,1	1,52	6,0	1,75	3
3	39,8	1,58	43,2	1,66	4
3	37,5	1,56	42,2	1,66	5
7	2,9	1,41	-3,1	1,76	1
7	2,6	1,48	-1,1	1,80	2
7	4,3	1,49	-1,7	1,80	3
7	28,1	1,62	32,9	1,63	4
7	26,8	1,60	31,7	1,63	5

Versuchsreihe 12

Tabelle C.23: Füllstandshöhe der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran NR-212 bei einem Start-SoC von 12 % im PE und 10 % im NE in den Zellen 1 bis 3, 51 % im PE und 47 % im NE in Zelle 4 sowie 100 % im PE und 79 % im NE in Zelle 5. Wiederholung mit verwendeter Membran aus Versuchsreihe 11.

Höhe	Zelle 1		Zelle 2		Zelle 3		Zelle 4		Zelle 5		Entnahme aus
Zeit	PE	NE	PE	NE	PE	NE	PE	NE	PE	NE	Nr. Zelle
Tag	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	
0	5,4	5,2	5,3	5,3	5,3	5,2	5,2	5,2	5,3	5,3	1, 2, 3, 4 und 5
1	5,5	5,2	5,5	5,2	5,5	5,1	5,5	5,1	5,7	5,1	
2	5,7	4,9	5,6	5,0	5,6	4,9	5,4	4,9	5,6	5,1	
3	4,9	4,0	4,7	4,1	4,7	4,0	4,6	4,1	4,7	4,2	
4	4,9	4,0	4,7	4,1	4,7	4,0	4,6	4,1	4,7	4,2	
7	4,9	4,0	4,6	4,1	4,7	4,0	4,6	4,0	4,7	4,1	

Tabelle C.24: Protokoll des Ladungszustands- und der Vanadiumkonzentrationen der PE- und NE-Zellen der Nafion™-Membran NR-212 bei einem Start-SoC von 12 % im PE und 10 % im NE in den Zellen 1 bis 3, 51 % im PE und 47 % im NE in Zelle 4 sowie 100 % im PE und 79 % im NE in Zelle 5.

Zeit Tag	PE		NE		Entnahme aus
	SoC %	$c_{V,ges}$ $mol\ L^{-1}$	SoC %	$c_{V,ges}$ $mol\ L^{-1}$	Nr. Zelle
0	11,6	1,61	9,9	1,68	
0	51,2	1,59	47,0	1,67	
0	100	1,57	79,2	1,68	
3	8,6	1,49	3,9	1,75	1
3	8,3	1,53	4,4	1,76	2
3	8,5	1,51	4,0	1,75	3
3	43,8	1,56	43,0	1,69	4
3	88,6	1,53	74,7	1,65	5
7	5,1	1,44	-1,9	1,78	1
7	5,0	1,49	-1,4	1,80	2
7	5,8	1,48	1,7	1,78	3
7	36,4	1,58	35,3	1,67	4
7	75,8	1,59	65,3	1,61	5
10	2,0	1,39	-7,0	1,78	1
10	2,0	1,47	-5,5	1,84	2
10	3,1	1,46	-5,6	1,80	3
10	30,8	1,59	29,5	1,67	4
10	67,3	1,63	56,2	1,61	5

C.2 Gemessene und berechnete Konzentrationsverläufe

Nafion™ N117

Versuchsreihe 01

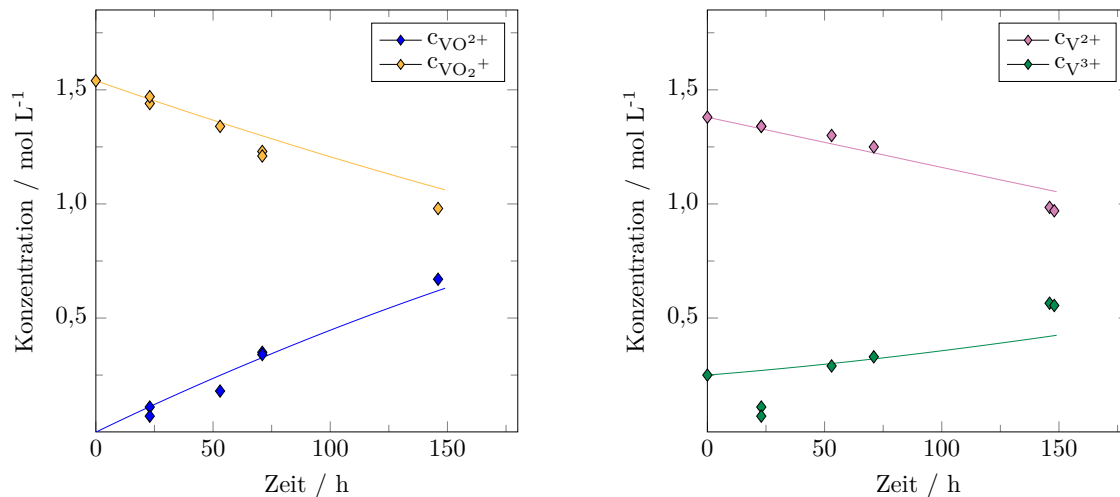


Abbildung C.1: Messergebnisse (Symbole) und berechnete Verläufe (Linien) der Vanadiumkonzentrationen in PE (links) und NE (rechts) bei einem Anfangs-SoC von 90 %.

Versuchsreihe 03

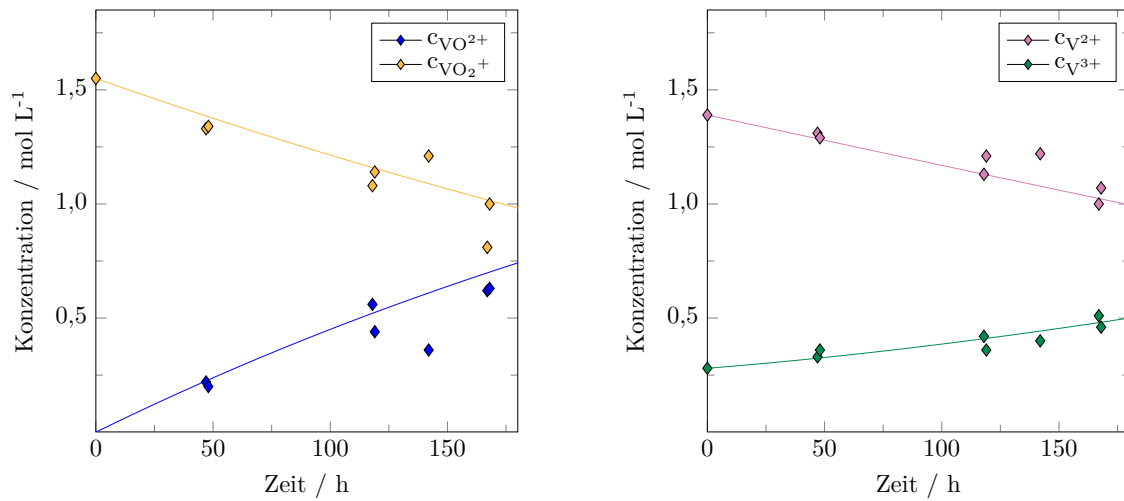


Abbildung C.2: Messergebnisse und berechnete Verläufe der Vanadiumkonzentrationen in PE und NE bei einem Anfangs-SoC von 90 %.

Versuchsreihe 05

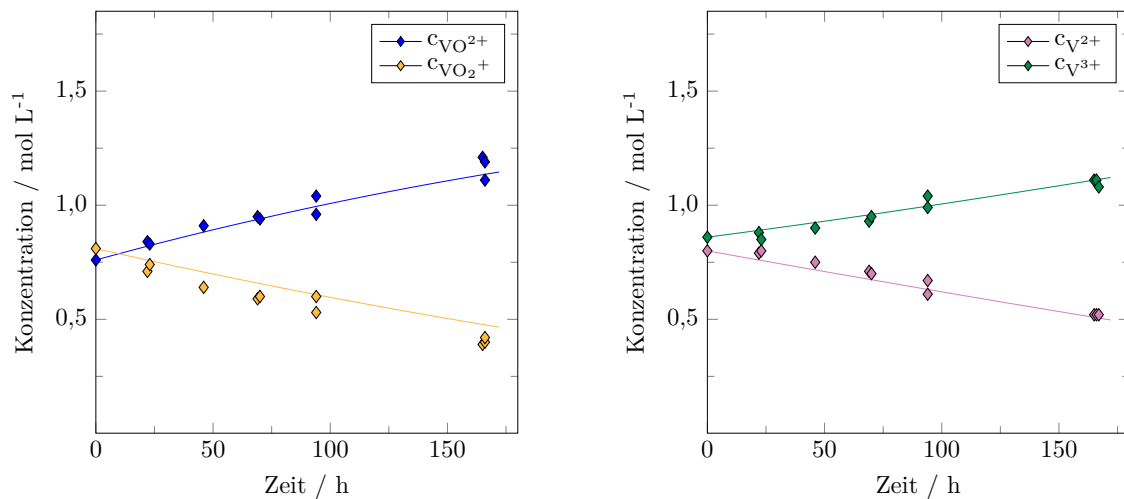


Abbildung C.3: Messergebnisse und berechnete Verläufe der Vanadiumkonzentrationen in PE und NE bei einem Anfangs-SoC von 50 %.

Versuchsreihe 07

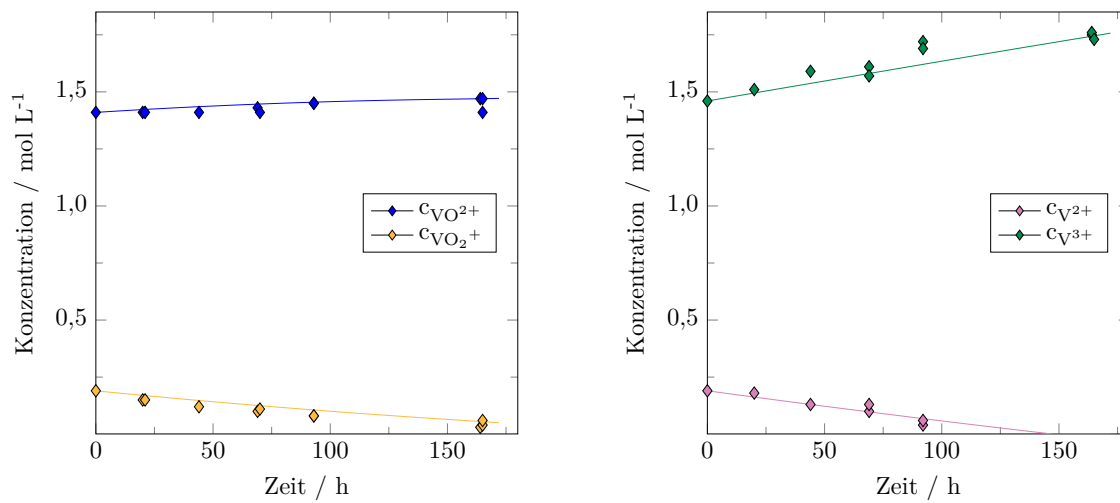


Abbildung C.4: Messergebnisse und berechnete Verläufe der Vanadiumkonzentrationen in PE und NE bei einem Anfangs-SoC von 10 %.

Versuchsreihe 08

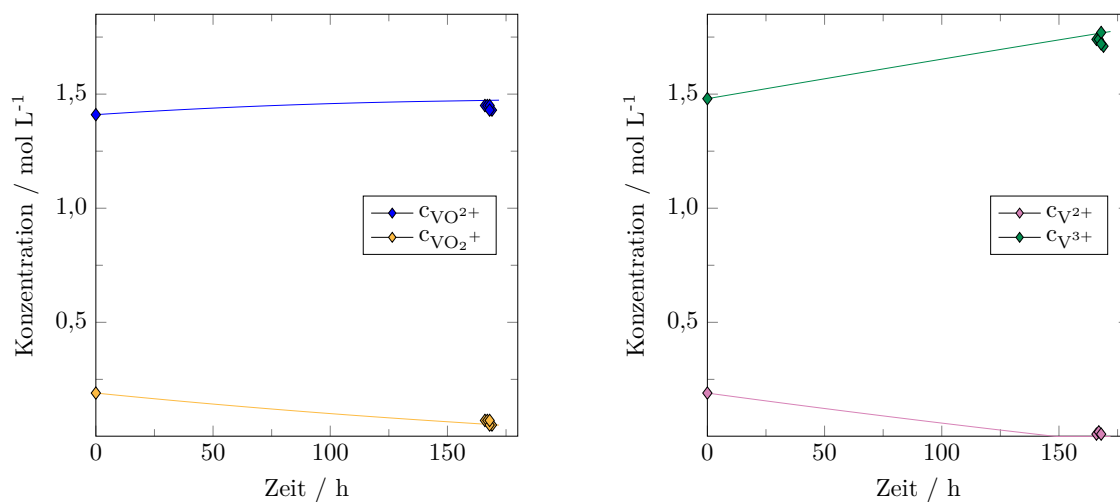


Abbildung C.5: Messergebnisse und berechnete Verläufe der Vanadiumkonzentrationen in PE und NE bei einem Anfangs-SoC von 10 %.

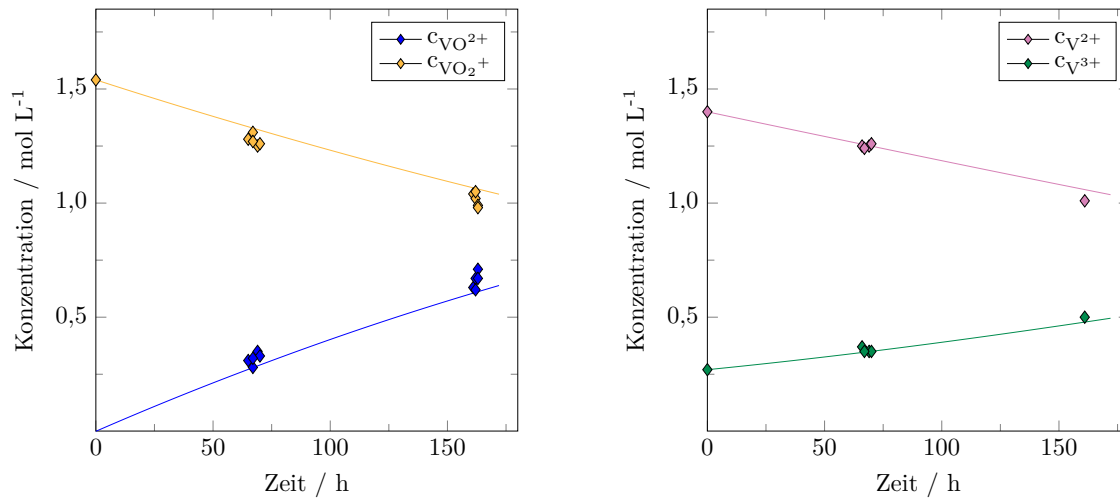
Nafion™ NR-212**Versuchsreihe 09**

Abbildung C.6: Messergebnisse und berechnete Verläufe der Vanadiumkonzentrationen in PE und NE bei einem Anfangs-SoC von 90 %.

Versuchsreihe 10

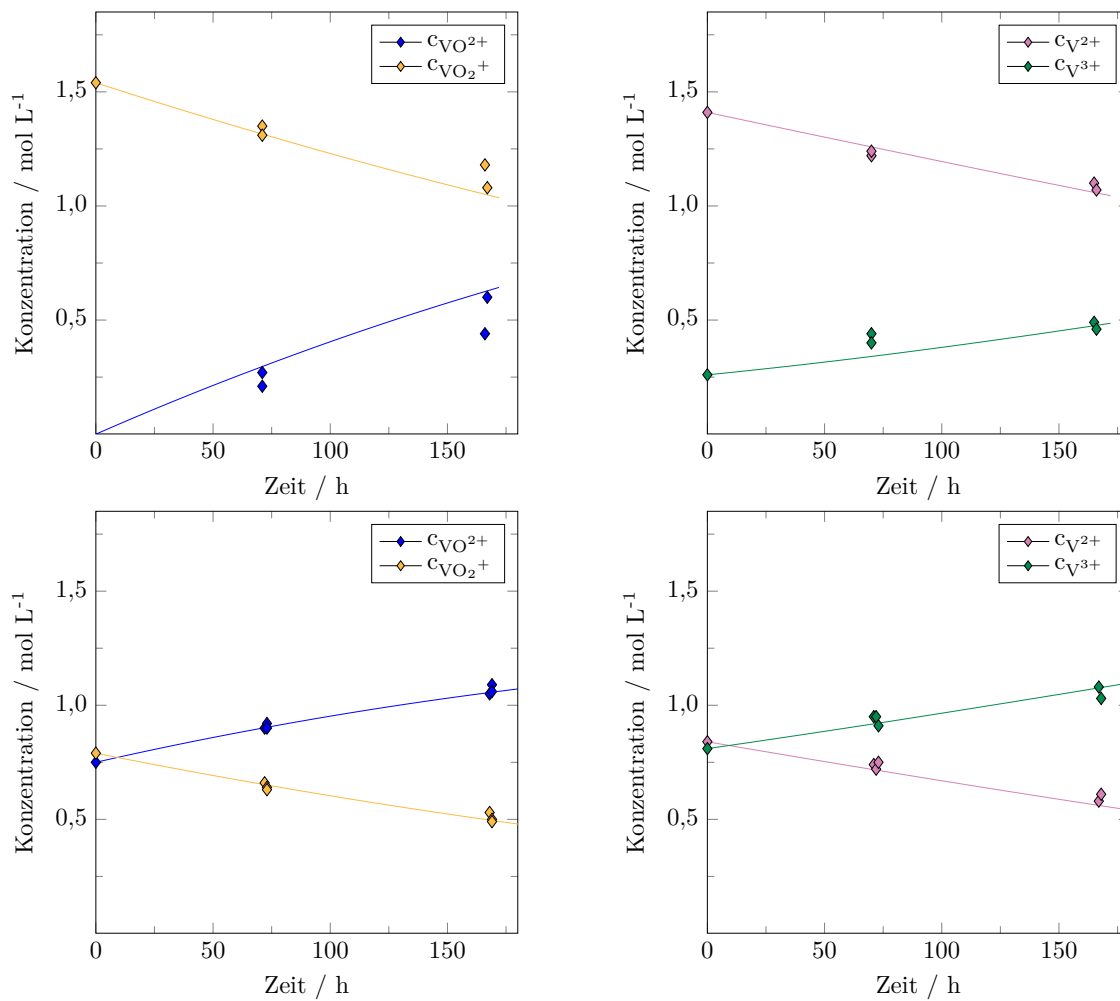


Abbildung C.7: Messergebnisse und berechnete Verläufe der Vanadiumkonzentrationen in PE und NE bei einem Anfangs-SoC von oben: 90 % und unten: 50 %.

Versuchsreihe 11

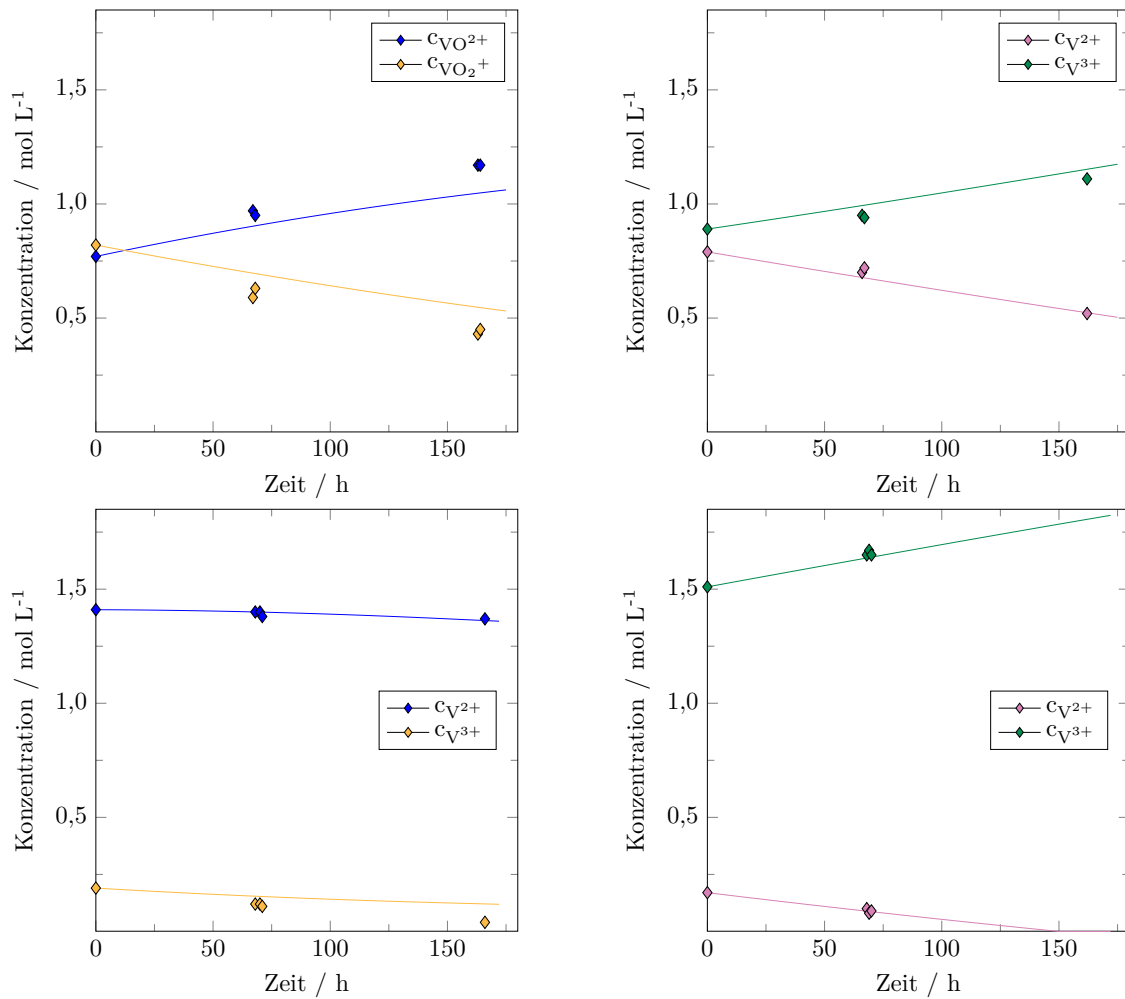


Abbildung C.8: Messergebnisse und berechnete Verläufe der Vanadiumkonzentrationen in PE und NE bei einem Anfangs-SoC von oben: 50 % und unten: 10 %.

Versuchsreihe 12

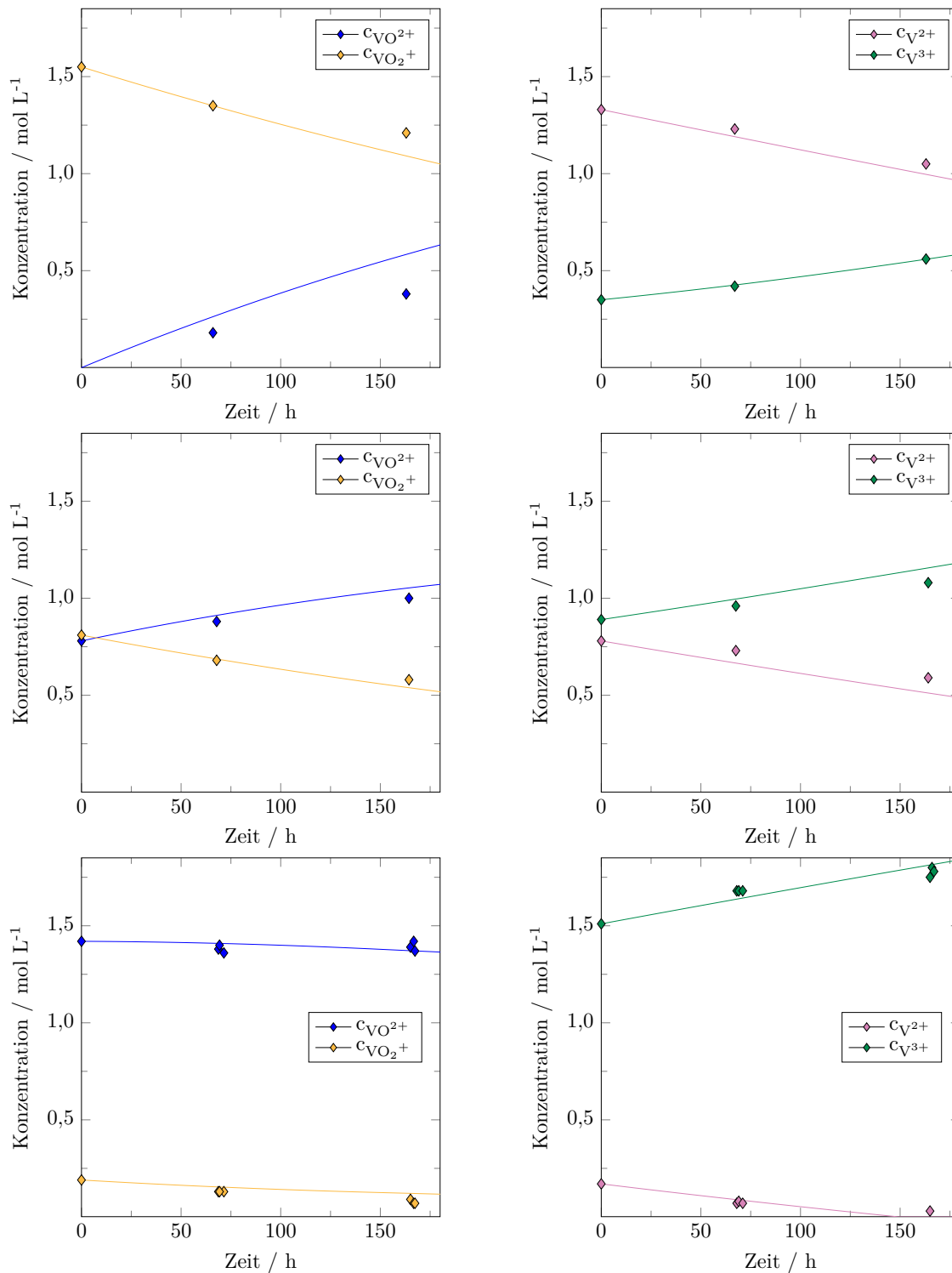


Abbildung C.9: Messergebnisse und berechnete Verläufe der Vanadiumkonzentrationen in PE und NE bei einem Anfangs-SoC von oben: 90 %, Mitte: 50 % und unten: 10 %.

D Drucktest N117 im Prüfstand

Um die hydraulische Permeabilität der NafionTM-Membran N117 zu untersuchen, wird die Veränderung der Tankfüllstände bei Erhöhung des Druckunterschieds zwischen beiden Halbzellen beobachtet. Die Druckerhöhung wird durch Verringerung des Strömungsquerschnitts mit Hilfe eines hinter der NE-Halbzelle befindlichen Nadelventils realisiert. Hierdurch erhöht sich der Druck in dieser Halbzelle und die Druckdifferenz an der Membran steigt.

Es ist in Abbildung D.1 zu sehen, dass die Volumina beider Tanks über einen Zeitraum von 45 Stunden konstant bleiben trotz eines Druckunterschieds von ca. 600 mbar zwischen beiden Halbzellen. Aus diesem Grund wird angenommen, dass die hydraulische Permeabilität dieser Membran vernachlässigbar klein ist.

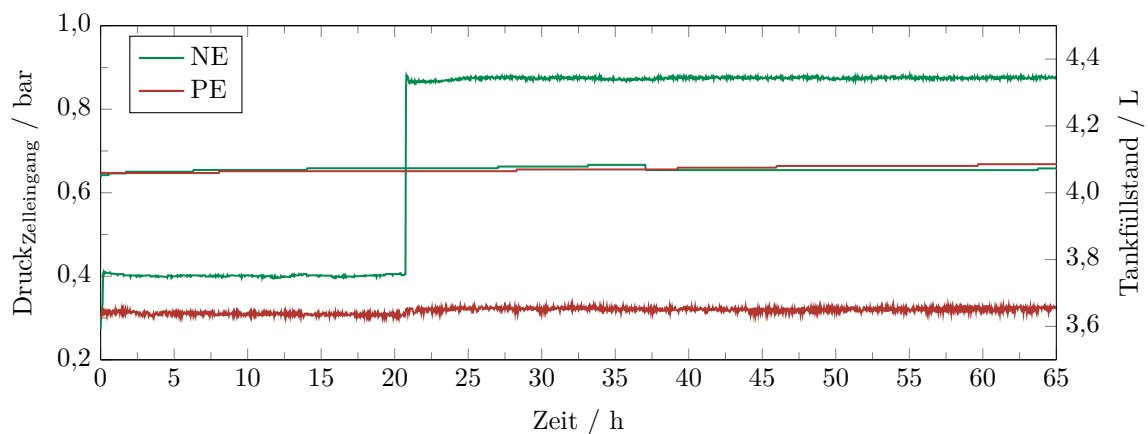
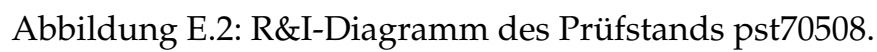


Abbildung D.1: Drucktest N117 PE- und NE-Halbzelle im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS16 mit einem Volumenstrom von (400 mL h^{-1}) und einer Druckerhöhung auf der NE-Seite.

E Prüfstand pst70508



Abbildung E.1: Foto des Prüfstands pst70508.



F Simulationsergebnisse

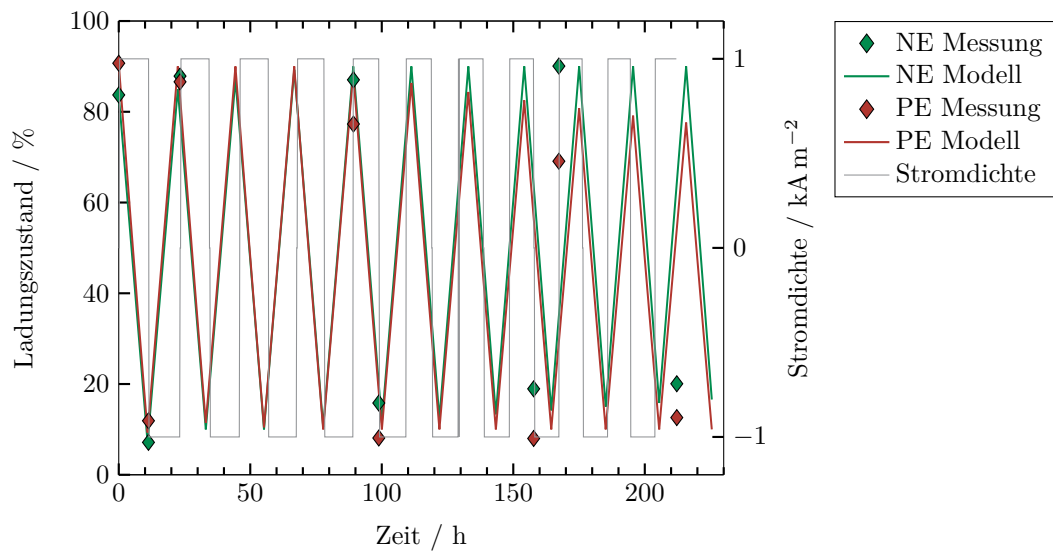


Abbildung F.1: Experimentelle und berechnete SoC-Verläufe für PT und NT für zehn Zyklen bei Lade-/ Entladestromdichten von $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$ und $\nu_{\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}}^{\text{drag}} = 1,5$.

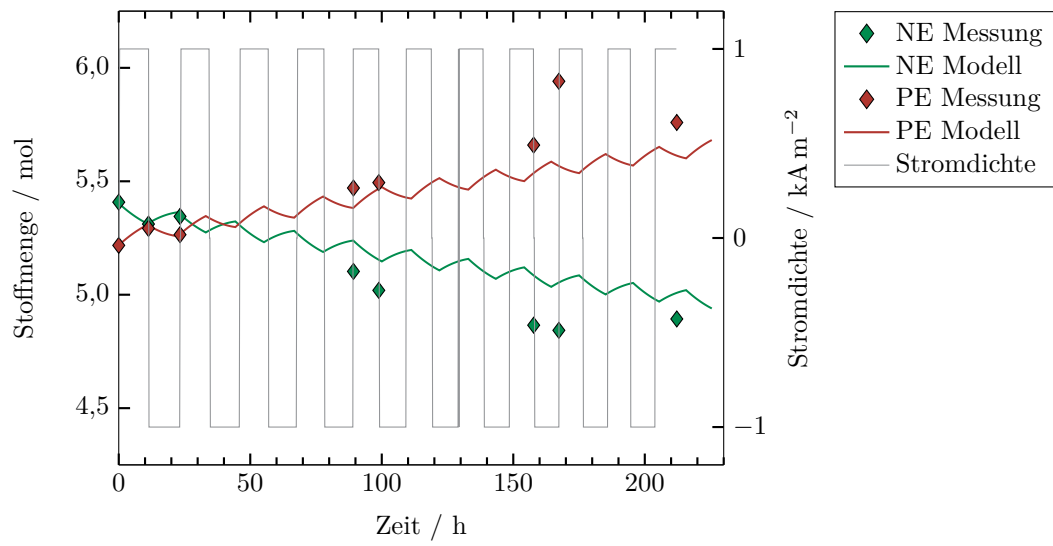


Abbildung F.2: Experimentelle und berechnete Vanadiumgesamtstoffmengen-Verläufe für PT und NT für zehn Zyklen bei Lade-/ Entladestromdichten von $\pm 1 \text{ kA m}^{-2}$ und $\nu_{\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}}^{\text{drag}} = 1,5$.

Implementierter Elektrolytüberlauf in das validierte Modell

Konstanter Überlauf

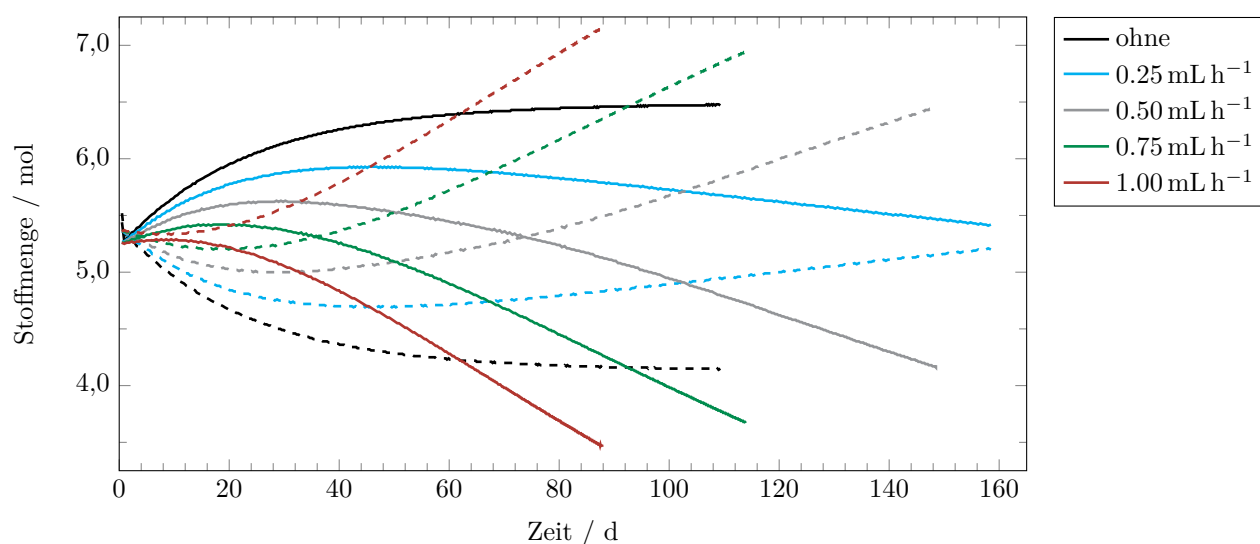


Abbildung F.3: Berechnete Vanadiumgesamtstoffmengenverläufe für PE (durchgezogene Linien) und NE (gestrichelte Linien) für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und verschiedenen konstanten Überlaufzeiten.

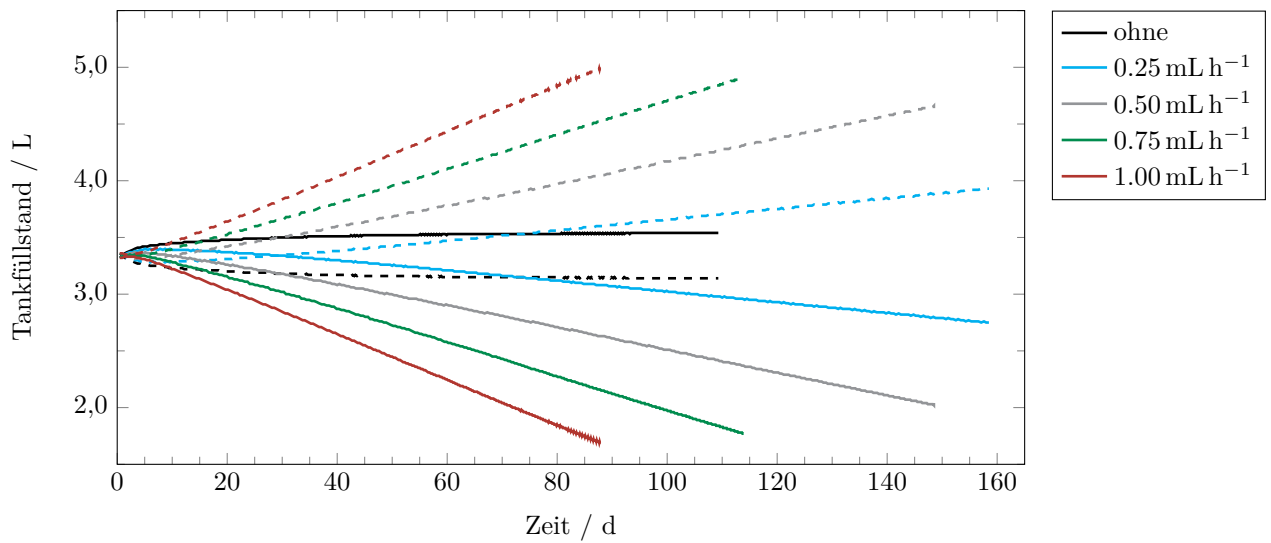


Abbildung F.4: Berechnete Tankfüllstandsverläufe für PE (durchgezogene Linien) und NE (gestrichelte Linien) für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und verschiedenen konstanten Überlaufzeiten.

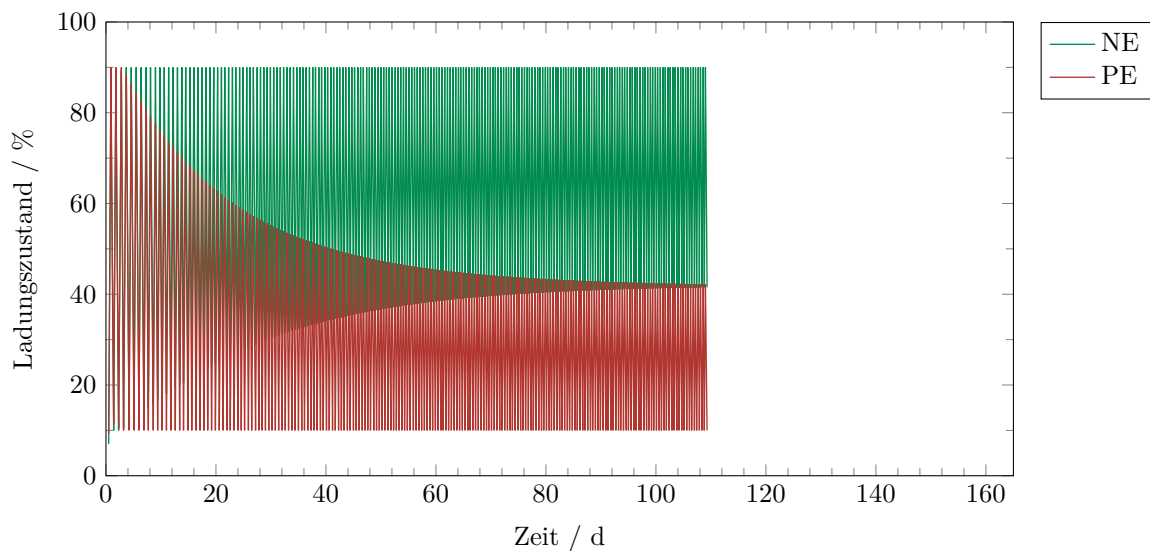


Abbildung F.5: Berechnete SoC-Verläufe für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} ohne Überlauf.

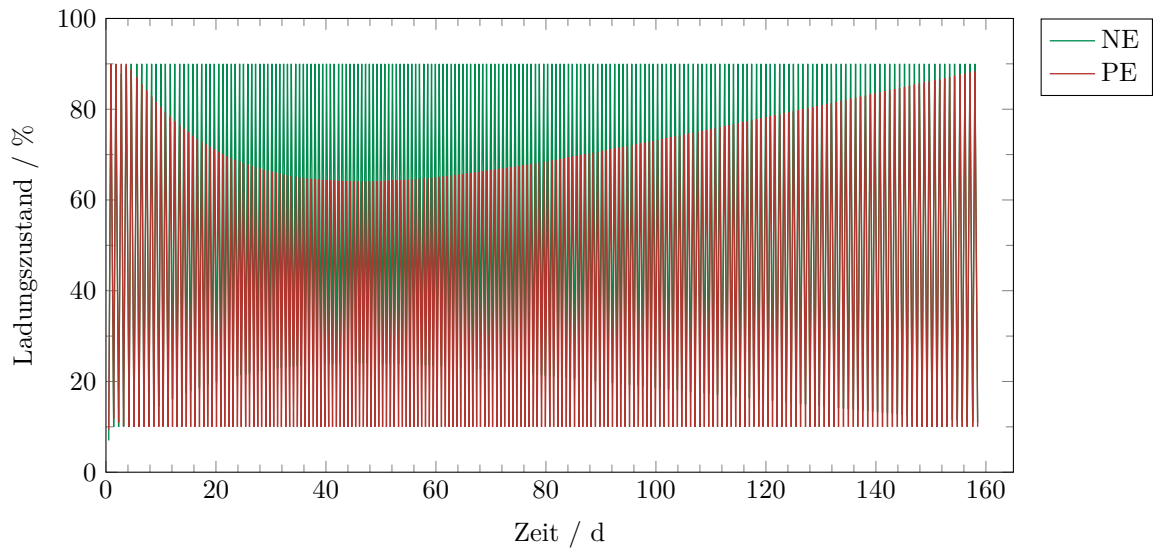


Abbildung F.6: Berechnete SoC-Verläufe für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} mit einer Überlaufrate von $0,25 \text{ mL h}^{-1}$.

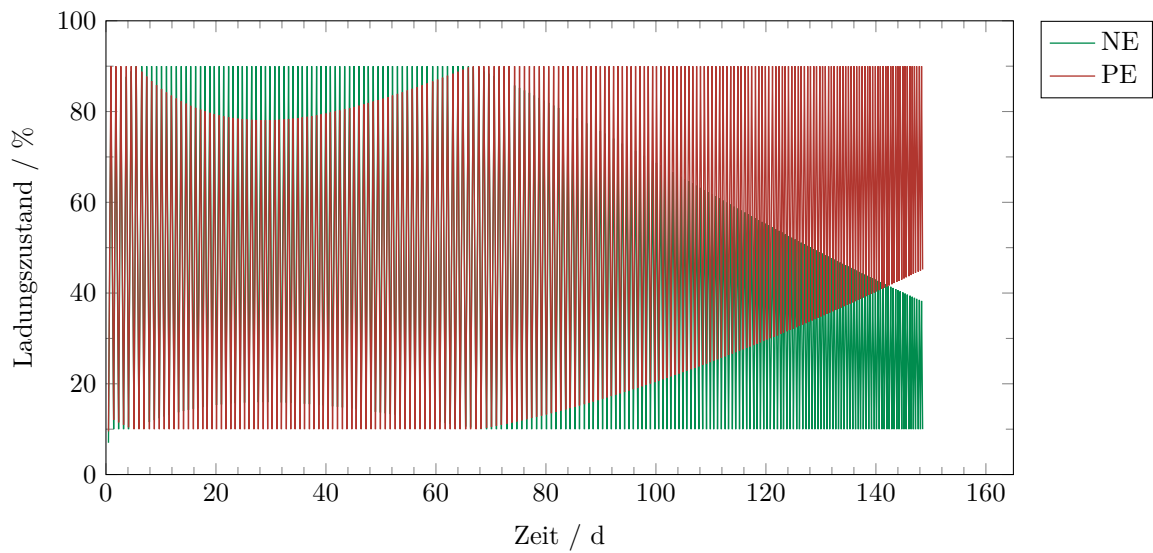


Abbildung F.7: Berechnete SoC-Verläufe für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} mit einer Überlaufrate von $0,5 \text{ mL h}^{-1}$.

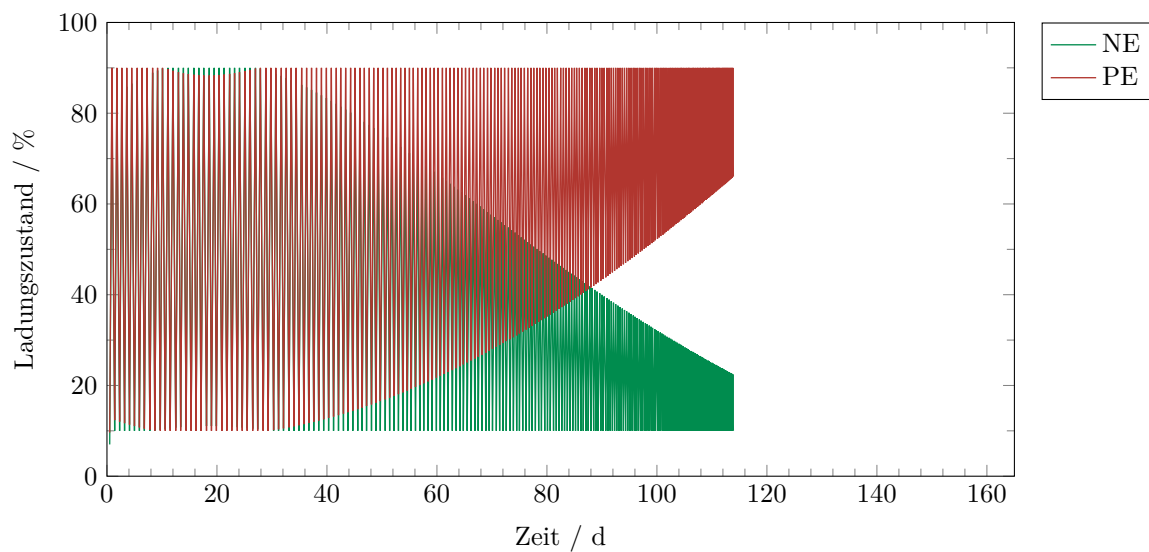


Abbildung F.8: Berechnete SoC-Verläufe für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} mit einer Überlaufrate von $0,75 \text{ mL h}^{-1}$.

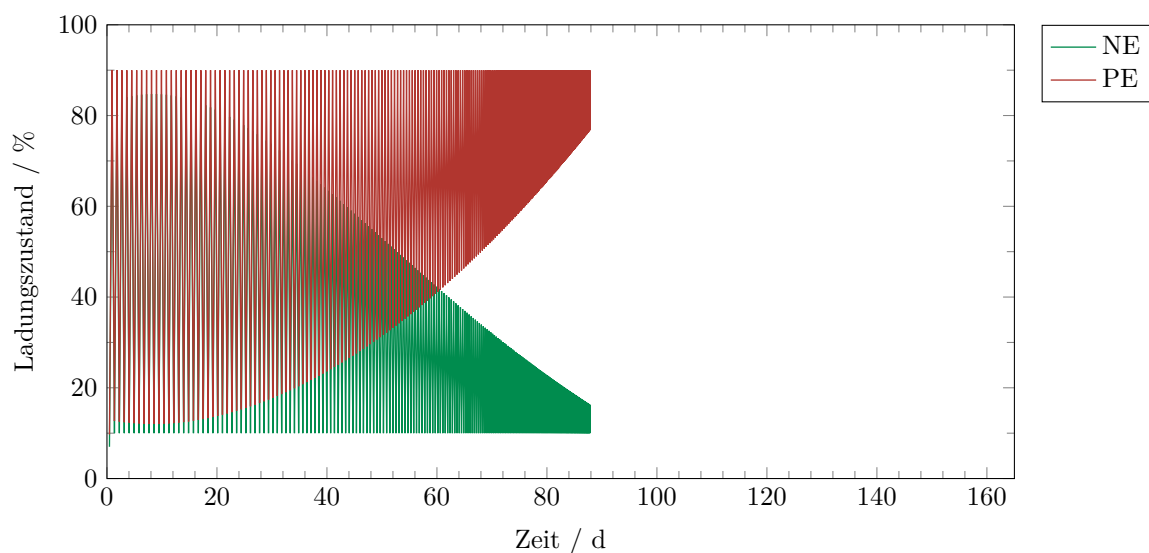


Abbildung F.9: Berechnete SoC-Verläufe für 200 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} mit einer Überlaufrate von 1 mL h^{-1} .

Überlauf von 0,25 mL h⁻¹ für 300 Zyklen

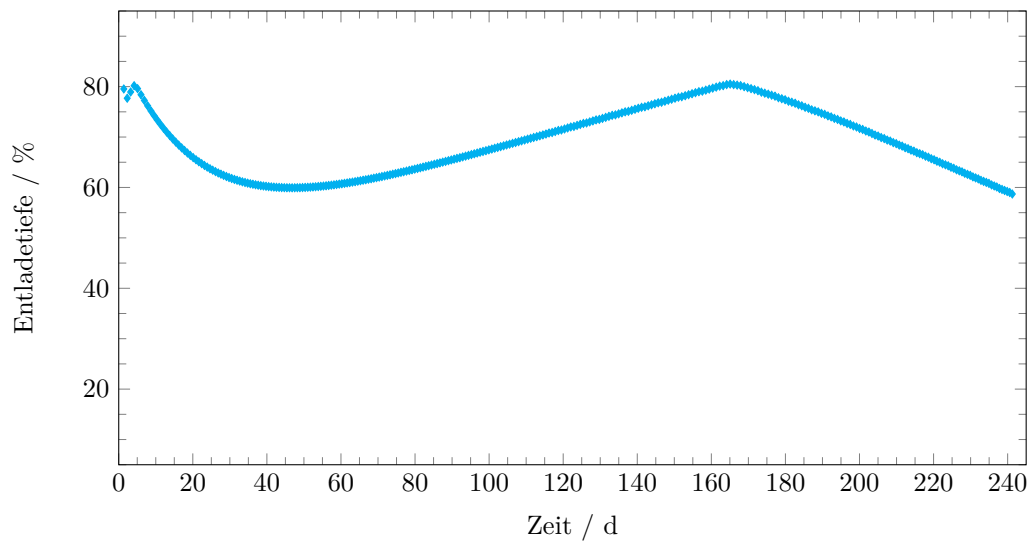


Abbildung F.10: Berechneter DoD-Verlauf für 300 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m⁻² und einer konstanten Überlaufrate von 0,25 mL h⁻¹.

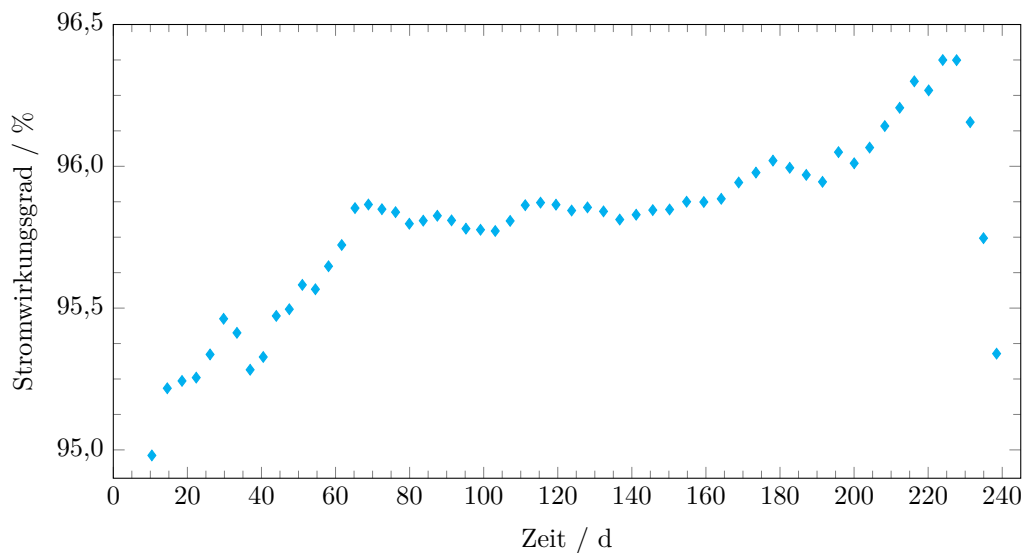


Abbildung F.11: Berechneter CE-Verlauf für 300 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m⁻² und einer konstanten Überlaufrate von 0,25 mL h⁻¹.

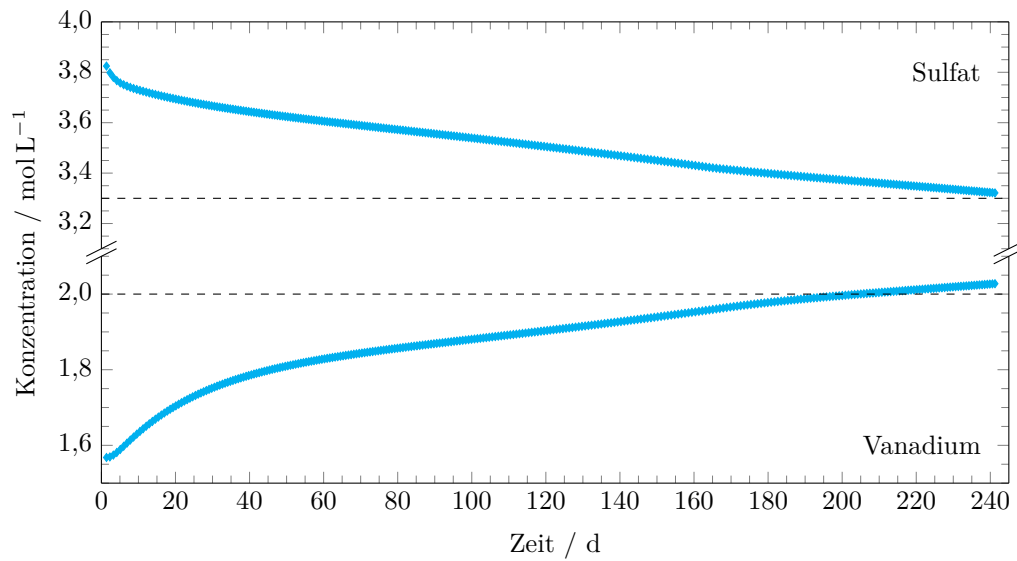


Abbildung F.12: Berechnete Konzentrationsverläufe im PE für Vanadium und Sulfat für 300 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und einer konstanten Überlaufrate von $0,25 \text{ mL h}^{-1}$. Die gestrichelten Linien zeigen jeweils die Konzentrationsgrenzen für einen stabilen Elektrolyten.

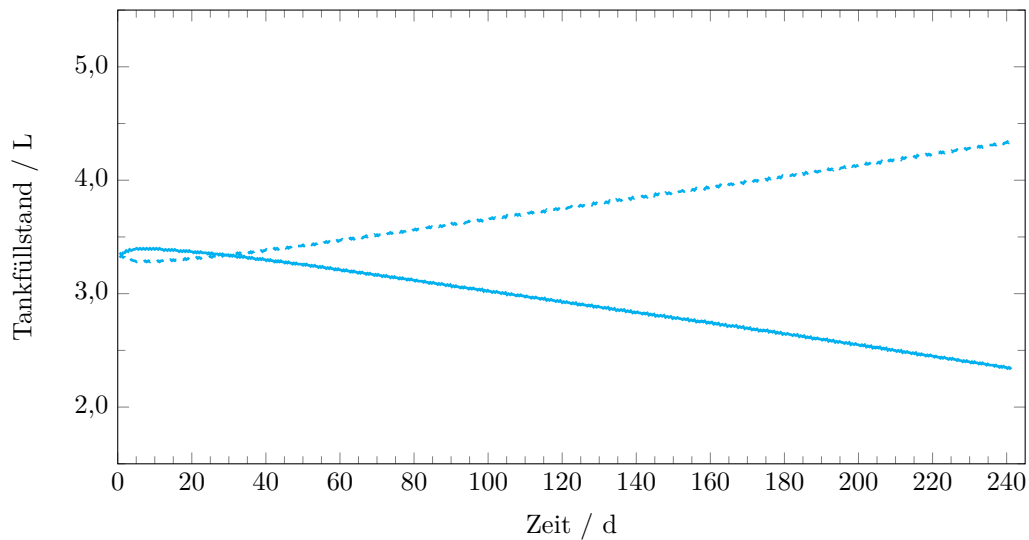


Abbildung F.13: Berechnete Tankfüllstandsverläufe für PE (durchgezogene Linien) und NE (gestrichelte Linien) für 300 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und einer konstanten Überlaufrate von $0,25 \text{ mL h}^{-1}$.

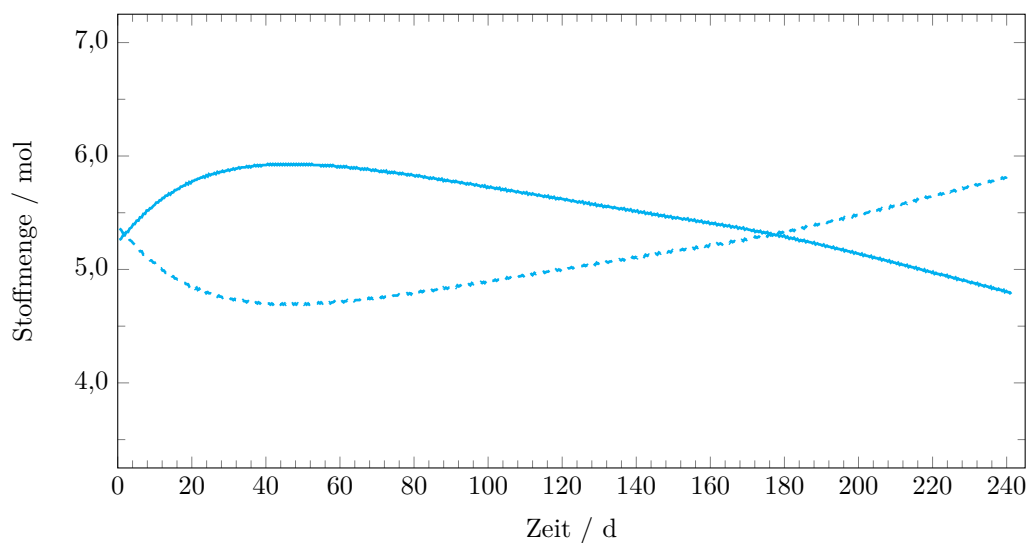


Abbildung F.14: Berechnete Vanadiumgesamtstoffmengenverläufe für PE (durchgezogene Linien) und NE (gestrichelte Linien) für 300 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} und einer konstanten Überlaufrate von $0,25 \text{ mL h}^{-1}$.

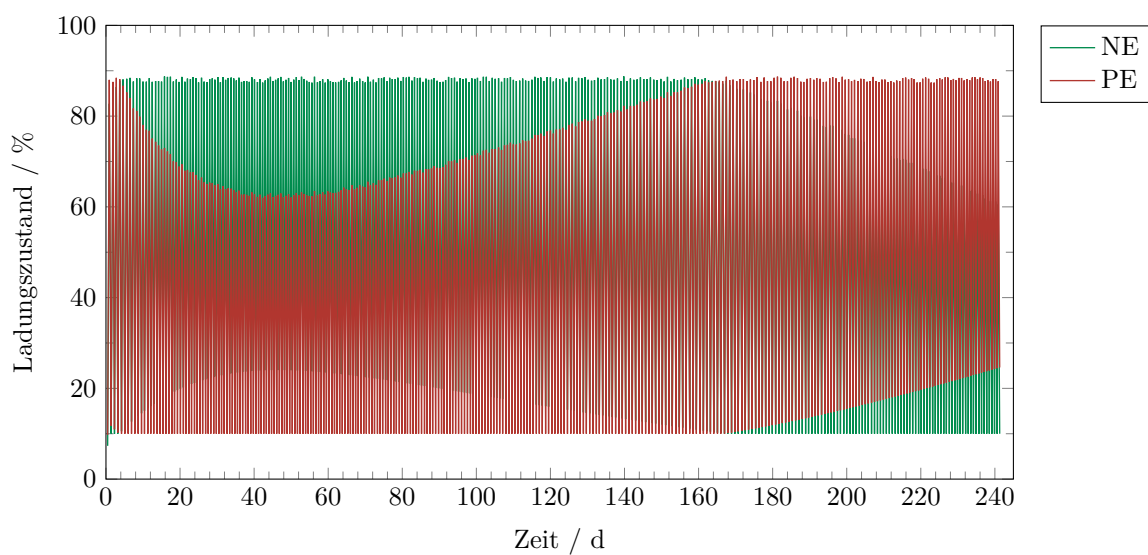


Abbildung F.15: Berechnete SoC-Verläufe für 300 Zyklen bei einer Stromdichte von 1 kA m^{-2} mit einer Überlaufrate von $0,25 \text{ mL h}^{-1}$.

Dynamischer Überlauf

Tabelle F.1: Berechnete Volumenströme von einem dynamischen Elektrolyt-Überlauf vom PT in den NT optimiert für 200 Zyklen.

Zyklus	Zeit d	Überlauf mL h^{-1}	Zyklus	Zeit d	Überlauf mL h^{-1}
0,5	0,46	0,14	16,5	14,65	0,33
1,0	0,93	0,14	17,0	15,07	0,39
1,5	1,38	0,14	17,5	15,47	0,34
2,0	1,83	0,15	18,0	15,88	0,39
2,5	2,29	0,14	18,5	16,28	0,34
3,0	2,77	0,15	19,0	16,69	0,39
3,5	3,23	0,16	19,5	17,08	0,34
4,0	3,72	0,19	20,0	17,49	0,40
4,5	4,19	0,18	20,5	17,88	0,34
5,0	4,67	0,20	21,0	18,29	0,40
5,5	5,13	0,20	21,5	18,68	0,34
6,0	5,61	0,23	22,0	19,09	0,40
6,5	6,07	0,23	22,5	19,47	0,34
7,0	6,55	0,26	23,0	19,88	0,40
7,5	6,99	0,25	23,5	20,26	0,34
8,0	7,45	0,28	24,0	20,66	0,40
8,5	7,89	0,26	24,5	21,05	0,34
9,0	8,34	0,30	25,0	21,45	0,40
9,5	8,76	0,28	25,5	21,83	0,34
10,0	9,20	0,32	26,0	22,23	0,40
10,5	9,62	0,29	26,5	22,61	0,34
11,0	10,06	0,33	27,0	23,00	0,40
11,5	10,48	0,30	27,5	23,38	0,34
12,0	10,91	0,35	28,0	23,78	0,40
12,5	11,33	0,31	28,5	24,16	0,34
13,0	11,76	0,36	29,0	24,55	0,40

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

...Fortsetzung der vorherigen Seite.

Zyklus	Zeit d	Überlauf mL h ⁻¹	Zyklus	Zeit d	Überlauf mL h ⁻¹
13,5	12,17	0,32	29,5	24,93	0,34
14,0	12,60	0,37	30,0	25,32	0,40
14,5	13,00	0,33	30,5	25,70	0,34
15,0	13,43	0,38	31,0	26,09	0,40
15,5	13,83	0,33	31,5	26,47	0,34
16,0	14,25	0,38	32,0	26,86	0,40
32,5	27,23	0,34	49,5	40,12	0,33
33,0	27,62	0,40	50,0	40,51	0,39
33,5	28,00	0,34	50,5	40,88	0,33
34,0	28,39	0,40	51,0	41,27	0,38
34,5	28,76	0,34	51,5	41,64	0,33
35,0	29,15	0,40	52,0	42,03	0,38
35,5	29,52	0,34	52,5	42,40	0,33
36,0	29,91	0,40	53,0	42,78	0,38
36,5	30,28	0,34	53,5	43,15	0,33
37,0	30,67	0,40	54,0	43,54	0,38
37,5	31,04	0,34	54,5	43,91	0,33
38,0	31,43	0,39	55,0	44,30	0,38
38,5	31,80	0,34	55,5	44,67	0,33
39,0	32,19	0,39	56,0	45,06	0,38
39,5	32,56	0,34	56,5	45,44	0,33
40,0	32,95	0,39	57,0	45,83	0,38
40,5	33,32	0,33	57,5	46,20	0,33
41,0	33,70	0,39	58,0	46,59	0,38
41,5	34,07	0,33	58,5	46,96	0,33
42,0	34,46	0,39	59,0	47,35	0,38
42,5	34,83	0,33	59,5	47,72	0,33
43,0	35,22	0,39	60,0	48,12	0,38

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

...Fortsetzung der vorherigen Seite.					
Zyklus	Zeit d	Überlauf mL h ⁻¹	Zyklus	Zeit d	Überlauf mL h ⁻¹
43,5	35,59	0,33	60,5	48,49	0,33
44,0	35,97	0,39	61,0	48,88	0,38
44,5	36,34	0,33	61,5	49,26	0,33
45,0	36,73	0,39	62,0	49,65	0,38
45,5	37,10	0,33	62,5	50,02	0,33
46,0	37,48	0,39	63,0	50,42	0,38
46,5	37,85	0,33	63,5	50,79	0,33
47,0	38,24	0,39	64,0	51,19	0,37
47,5	38,61	0,33	64,5	51,56	0,33
48,0	39,00	0,39	65,0	51,96	0,37
48,5	39,37	0,33	65,5	52,33	0,33
49,0	39,75	0,39	66,0	52,73	0,37
66,5	53,11	0,33	83,5	66,50	0,32
67,0	53,50	0,37	84,0	66,91	0,36
67,5	53,88	0,33	84,5	67,30	0,32
68,0	54,28	0,37	85,0	67,72	0,36
68,5	54,66	0,32	85,5	68,11	0,32
69,0	55,05	0,37	86,0	68,52	0,36
69,5	55,43	0,32	86,5	68,92	0,32
70,0	55,83	0,37	87,0	69,33	0,36
70,5	56,21	0,32	87,5	69,73	0,32
71,0	56,61	0,37	88,0	70,15	0,35
71,5	56,99	0,32	88,5	70,54	0,32
72,0	57,39	0,37	89,0	70,96	0,35
72,5	57,78	0,32	89,5	71,36	0,32
73,0	58,18	0,37	90,0	71,78	0,35
73,5	58,56	0,32	90,5	72,18	0,32
74,0	58,96	0,37	91,0	72,60	0,35

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

...Fortsetzung der vorherigen Seite.

Zyklus	Zeit d	Überlauf mL h ⁻¹	Zyklus	Zeit d	Überlauf mL h ⁻¹
74,5	59,34	0,32	91,5	73,00	0,31
75,0	59,75	0,37	92,0	73,42	0,35
75,5	60,13	0,32	92,5	73,82	0,31
76,0	60,54	0,37	93,0	74,24	0,35
76,5	60,92	0,32	93,5	74,64	0,31
77,0	61,33	0,36	94,0	75,06	0,35
77,5	61,71	0,32	94,5	75,47	0,31
78,0	62,12	0,36	95,0	75,89	0,35
78,5	62,51	0,32	95,5	76,30	0,31
79,0	62,91	0,36	96,0	76,72	0,35
79,5	63,30	0,32	96,5	77,13	0,31
80,0	63,71	0,36	97,0	77,55	0,34
80,5	64,10	0,32	97,5	77,96	0,31
81,0	64,51	0,36	98,0	78,39	0,34
81,5	64,90	0,32	98,5	78,79	0,31
82,0	65,30	0,36	99,0	79,22	0,34
82,5	65,70	0,32	99,5	79,63	0,31
83,0	66,11	0,36	100,0	80,06	0,34
100,5	80,47	0,31	117,5	95,09	0,29
101,0	80,90	0,34	118,0	95,54	0,32
101,5	81,31	0,31	118,5	95,97	0,29
102,0	81,74	0,34	119,0	96,42	0,32
102,5	82,16	0,31	119,5	96,85	0,29
103,0	82,59	0,34	120,0	97,30	0,32
103,5	83,00	0,30	120,5	97,73	0,29
104,0	83,44	0,33	121,0	98,19	0,32
104,5	83,85	0,30	121,5	98,62	0,29
105,0	84,29	0,33	122,0	99,08	0,32

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

...Fortsetzung der vorherigen Seite.

Zyklus	Zeit d	Überlauf mL h ⁻¹	Zyklus	Zeit d	Überlauf mL h ⁻¹
105,5	84,70	0,30	122,5	99,51	0,29
106,0	85,14	0,33	123,0	99,97	0,32
106,5	85,56	0,30	123,5	100,40	0,29
107,0	85,99	0,33	124,0	100,86	0,32
107,5	86,41	0,30	124,5	101,30	0,29
108,0	86,85	0,33	125,0	101,75	0,32
108,5	87,27	0,30	125,5	102,19	0,30
109,0	87,71	0,33	126,0	102,65	0,33
109,5	88,13	0,30	126,5	103,09	0,30
110,0	88,57	0,33	127,0	103,55	0,32
110,5	88,99	0,30	127,5	103,99	0,17
111,0	89,43	0,32	128,0	104,45	0,18
111,5	89,85	0,29	128,5	104,89	0,17
112,0	90,30	0,32	129,0	105,35	0,18
112,5	90,72	0,29	129,5	105,79	0,16
113,0	91,16	0,32	130,0	106,25	0,17
113,5	91,59	0,29	130,5	106,70	0,15
114,0	92,03	0,32	131,0	107,16	0,16
114,5	92,46	0,29	131,5	107,60	0,14
115,0	92,91	0,32	132,0	108,06	0,14
115,5	93,33	0,29	132,5	108,50	0,13
116,0	93,78	0,32	133,0	108,96	0,13
116,5	94,21	0,29	133,5	109,40	0,12
117,0	94,66	0,32	134,0	109,86	0,12
134,5	110,30	0,12	151,5	125,46	0,06
135,0	110,76	0,12	152,0	125,91	0,06
135,5	111,20	0,11	152,5	126,34	0,05
136,0	111,65	0,11	153,0	126,79	0,05

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

...Fortsetzung der vorherigen Seite.

Zyklus	Zeit d	Überlauf mL h ⁻¹	Zyklus	Zeit d	Überlauf mL h ⁻¹
136,5	112,09	0,10	153,5	127,23	0,05
137,0	112,55	0,10	154,0	127,68	0,05
137,5	112,99	0,10	154,5	128,11	0,05
138,0	113,45	0,10	155,0	128,56	0,05
138,5	113,89	0,09	155,5	128,99	0,05
139,0	114,34	0,09	156,0	129,44	0,05
139,5	114,78	0,09	156,5	129,87	0,05
140,0	115,24	0,09	157,0	130,32	0,05
140,5	115,68	0,08	157,5	130,75	0,05
141,0	116,13	0,08	158,0	131,20	0,05
141,5	116,57	0,08	158,5	131,63	0,05
142,0	117,03	0,08	159,0	132,08	0,05
142,5	117,46	0,07	159,5	132,51	0,05
143,0	117,92	0,08	160,0	132,96	0,05
143,5	118,35	0,07	160,5	133,39	0,05
144,0	118,81	0,07	161,0	133,84	0,04
144,5	119,25	0,07	161,5	134,27	0,05
145,0	119,70	0,07	162,0	134,72	0,04
145,5	120,14	0,07	162,5	135,15	0,05
146,0	120,59	0,07	163,0	135,60	0,04
146,5	121,02	0,06	163,5	136,03	0,05
147,0	121,48	0,07	164,0	136,48	0,04
147,5	121,91	0,06	164,5	136,91	0,05
148,0	122,37	0,06	165,0	137,35	0,04
148,5	122,80	0,06	165,5	137,78	0,05
149,0	123,25	0,06	166,0	138,23	0,04
149,5	123,69	0,06	166,5	138,66	0,05
150,0	124,14	0,06	167,0	139,11	0,04

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

...Fortsetzung der vorherigen Seite.					
Zyklus	Zeit d	Überlauf mL h ⁻¹	Zyklus	Zeit d	Überlauf mL h ⁻¹
150,5	124,57	0,06	167,5	139,53	0,05
151,0	125,03	0,06	168,0	139,98	0,04
168,5	140,41	0,05	184,5	154,39	0,05
169,0	140,86	0,04	185,0	154,84	0,04
169,5	141,29	0,05	185,5	155,27	0,05
170,0	141,73	0,04	186,0	155,71	0,04
170,5	142,16	0,05	186,5	156,14	0,05
171,0	142,61	0,04	187,0	156,59	0,04
171,5	143,04	0,05	187,5	157,01	0,05
172,0	143,48	0,04	188,0	157,46	0,04
172,5	143,91	0,05	188,5	157,89	0,05
173,0	144,36	0,04	189,0	158,33	0,04
173,5	144,78	0,05	189,5	158,76	0,05
174,0	145,23	0,04	190,0	159,21	0,05
174,5	145,66	0,05	190,5	159,64	0,05
175,0	146,11	0,04	191,0	160,08	0,05
175,5	146,53	0,05	191,5	160,51	0,05
176,0	146,98	0,04	192,0	160,96	0,05
176,5	147,41	0,05	192,5	161,38	0,05
177,0	147,85	0,04	193,0	161,83	0,05
177,5	148,28	0,05	193,5	162,26	0,05
178,0	148,73	0,04	194,0	162,70	0,05
178,5	149,15	0,05	194,5	163,13	0,06
179,0	149,60	0,04	195,0	163,58	0,05
179,5	150,03	0,05	195,5	164,01	0,06
180,0	150,47	0,04	196,0	164,45	0,06
180,5	150,90	0,05	196,5	164,88	0,06
181,0	151,35	0,04	197,0	165,33	0,06

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

...Fortsetzung der vorherigen Seite.

Zyklus	Zeit d	Überlauf mL h ⁻¹	Zyklus	Zeit d	Überlauf mL h ⁻¹
181,5	151,77	0,05	197,5	165,76	0,07
182,0	152,22	0,04	198,0	166,21	0,07
182,5	152,65	0,05	198,5	166,63	0,08
183,0	153,09	0,04	199,0	167,08	0,08
183,5	153,52	0,05	199,5	167,51	0,09
184,0	153,97	0,04	200,0	167,96	0,10

G Separator Amer-Sil FF40

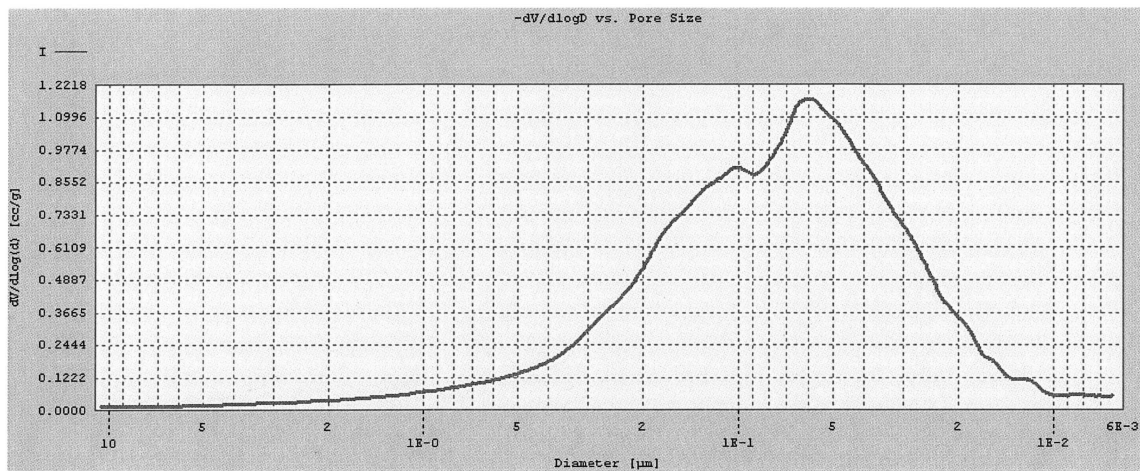
G.1 Technische Daten

Tabelle G.1: Auszug aus dem technischen Datenblatt des Amer-Sil Separators FF40.

Properties	Unit	FF40
Color	-	White
Size (H x W)	mm	20 x 30
Quantity sent	-	3
Formulation	-	S11 - 300317
Thickness	mm	0,42
Back web	mm	0,42
Electrical resistance	$\text{m}\Omega \text{ cm}^2$	123
Grammage	g m^{-2}	249
Density	g cm^{-3}	150
Volume porosity	%	56,8
Hg porosity	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	1,0536
Median pore size	μm	0,07299
Pinhole control	-	OK

Sample FF40

Pore size distribution



Percent Intruded Volume vs. Pore size (cumulative)

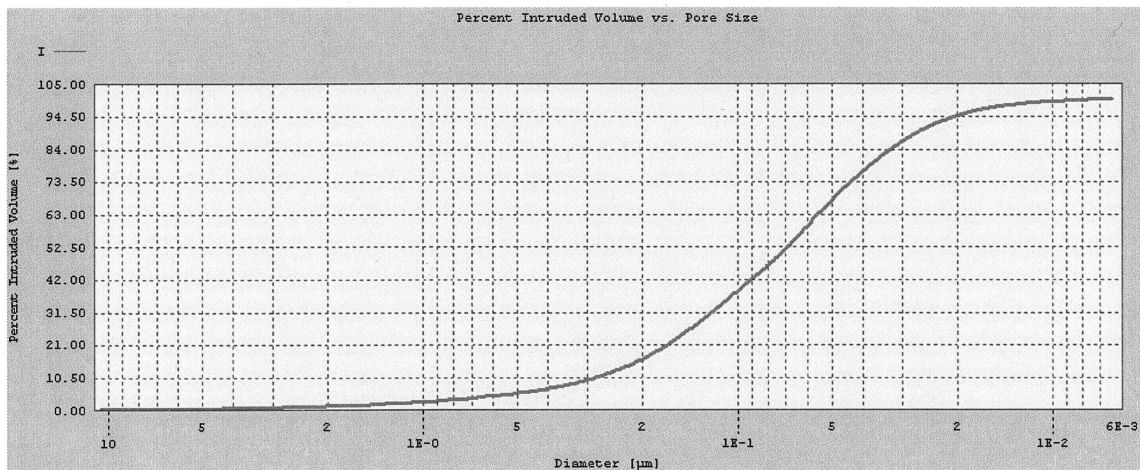


Abbildung G.1: Porengrößenverteilung des Amersil-Separators FF40.

G.2 Prüfstandsversuche

Probenahmenergebnisse

Tabelle G.2: Probenahmenergebnisse aus KS12 ohne Volumenstromregulierung.

Probenahmezeit	Zeit h	NE			PE		
		SoC %	c_V mol L^{-1}	n_V mol	SoC %	c_V mol L^{-1}	n_V mol
26.10.2017, 13:40 Uhr	0	-42,7	1,43	5,65	-59,2	1,39	5,55
27.10.2017, 10:24 Uhr	20,4	91,1	1,43	5,60	79,9	1,39	5,60
01.11.2017, 14:42 Uhr	144,7	30,8	1,41	5,08	7,0	1,41	6,08

Tabelle G.3: Probenahmenergebnisse aus KS12 mit manueller Volumenstromregulierung.

Probenahmezeit	Zeit h	NE			PE		
		SoC %	c_V mol L^{-1}	n_V mol	SoC %	c_V mol L^{-1}	n_V mol
07.11.2017, 10:14 Uhr	0	-43,6	1,45	6,18	-54,4	1,45	6,26
08.11.2017, 11:05 Uhr	23,7	87,0	1,42	6,22	96,6	1,43	5,93
13.11.2017, 15:37 Uhr	148,2	56,1	1,47	6,07	54,0	1,40	5,89
15.11.2017, 10:38 Uhr	191,2	17,2	1,47	5,95	9,1	1,42	5,98
16.11.2017, 10:59 Uhr	215,6	19,2	1,48	5,87	11,5	1,41	5,99

⁷Beginn der Versuchszeit, die Probe wurde 6 Tage vor Versuchsbeginn gezogen

⁸Ende der Versuchszeit, die Probe wurde 5 Tage nach Versuchsende gezogen

Tabelle G.4: Probenahmenergebnisse aus KS12 mit automatisierter Volumenstromregulierung.

Probenahmezeit	Zeit h	NE			PE		
		SoC %	c _V mol L ⁻¹	n _V mol	SoC %	c _V mol L ⁻¹	n _V mol
17.11.2017, 11:25 Uhr	0 ⁷	-43,9	1,46	5,79	-54,0	1,48	6,13
01.12.2017, 11:52 Uhr	189,0	28,5	1,47	5,92	24,7	1,42	5,65
07.12.2017, 10:00 Uhr	217,5 ⁸	10,9	1,55	6,36	10,0	1,43	5,52

Messdaten aus dem FuelCon-Prüfstand

KS12 ohne Regulierung

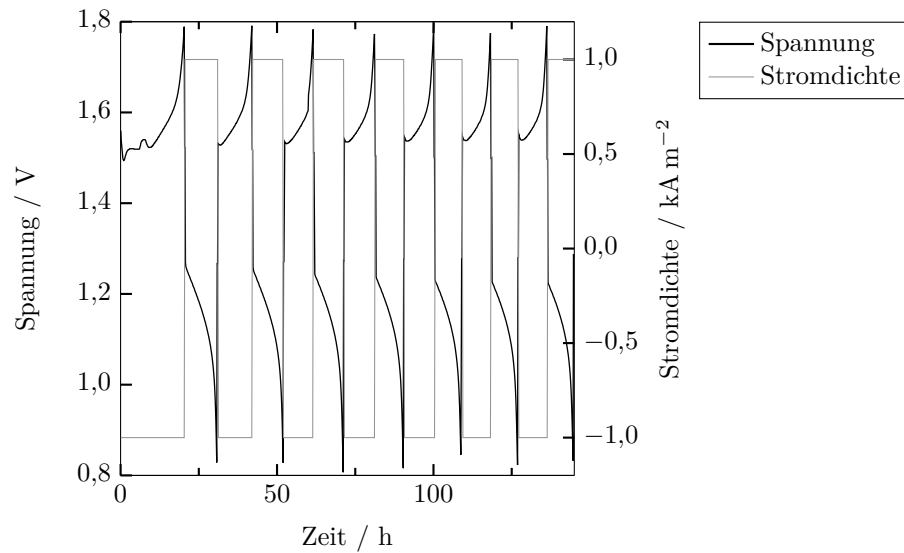


Abbildung G.2: Spannungsverläufe im FuelCon-Prüfstand pst7058 mit der Zelle KS12 mit konstantem Volumenstrom (400 mL h⁻¹).

KS12 manuelle Volumenstromregulierung

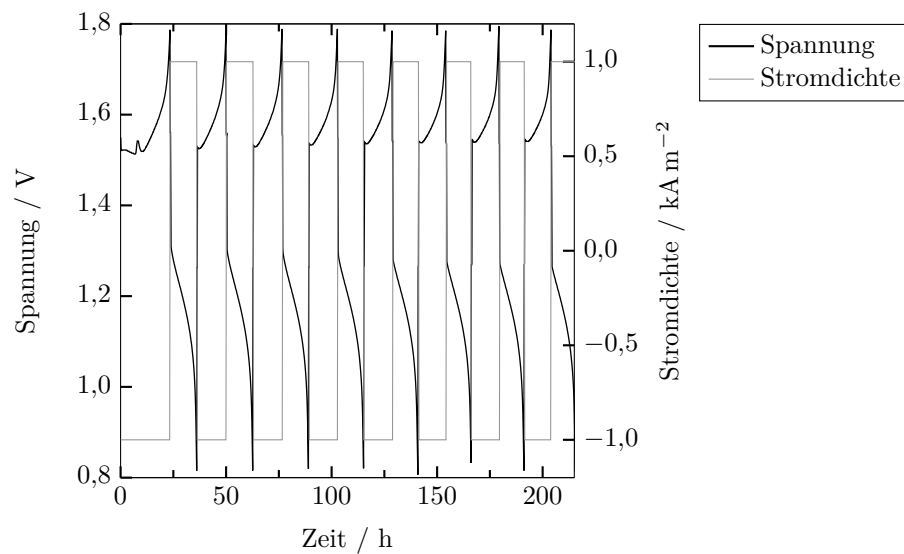


Abbildung G.3: Spannungsverläufe im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS12 mit manueller Volumenstromregulierung.

KS12 automatisierte Volumenstromregulierung

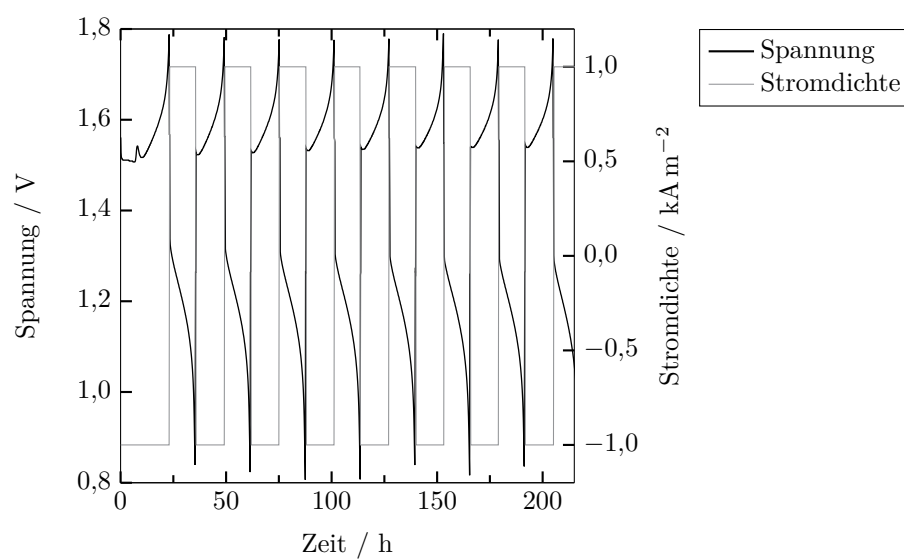


Abbildung G.4: Spannungsverläufe im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS12 mit automatisierter Volumenstromregulierung.

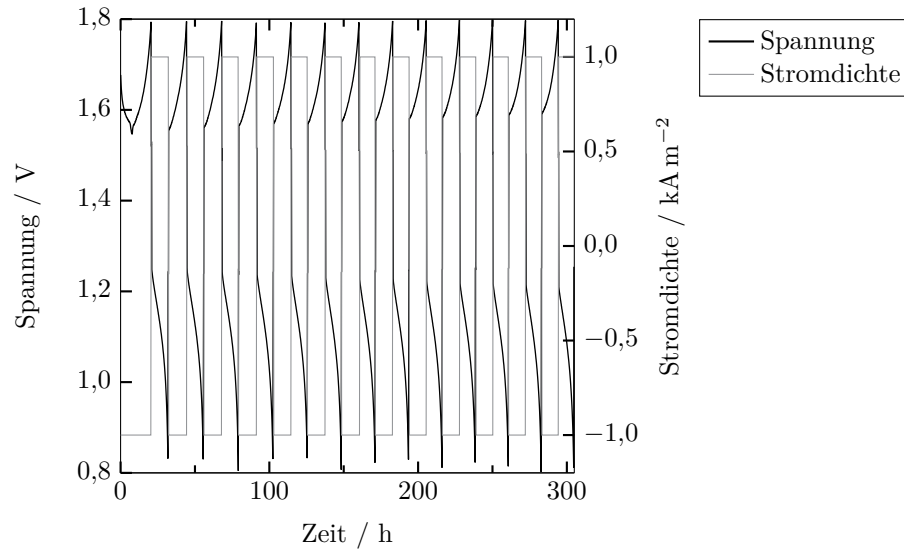
KS14 automatisierte Volumenstromregulierung mit Druckerhöhung hinter PE-Halbzelle

Abbildung G.5: Spannungsverläufe im FuelCon-Prüfstand mit der Zelle KS14 mit automatisierter Volumenstromregulierung und Druckerhöhung hinter PE-Halbzelle.

Wirkungsgrade mit dem Separator FF40

Tabelle G.5: Stromwirkungsgrade mit dem Separator FF40.

Zyklus	Stromwirkungsgrad			
	ohne %	manuell %	automatisiert %	automatisiert + dp %
1	89.3	90.4	88.5	90.1
2	99.3	90.2	89.3	90.3
3	89.9	90.0	89.7	90.4
4	90.4	90.1	89.9	90.6
5	90.9	90.2	91.5	90.6
6	90.7	90.4	89.8	90.2
7	91.9	89.9	90.3	90.7

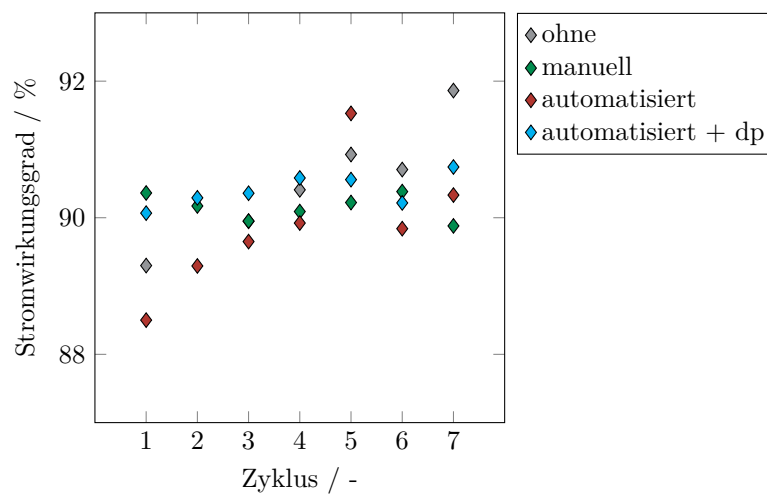


Abbildung G.6: Stromwirkungsgrade mit dem Separator FF40.

Tabelle G.6: Spannungswirkungsgrade mit dem Separator FF40.

Zyklus	Spannungswirkungsgrad			
	ohne %	manuell %	automatisiert %	automatisiert + dp %
1	71.9	73.0	73.7	67.4
2	71.8	72.7	73.1	67.0
3	71.4	72.5	72.8	66.8
4	71.1	72.3	72.5	66.5
5	71.0	72.1	72.3	66.2
6	70.8	71.9	72.2	66.0
7	70.6	71.8	71.9	65.8

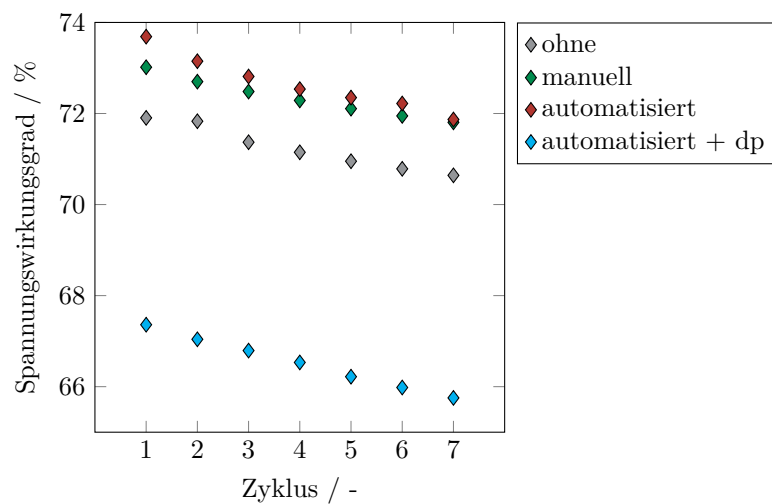


Abbildung G.7: Spannungswirkungsgrade mit dem Separator FF40.

Tabelle G.7: Energiewirkungsgrade mit dem Separator FF40.

Zyklus	Energiewirkungsgrad			
	ohne %	manuell %	automatisiert %	automatisiert + dp %
1	64.2	66.0	65.2	60.7
2	71.3	65.6	65.3	60.5
3	64.2	65.2	65.3	60.4
4	64.3	65.1	65.2	60.3
5	64.5	65.1	66.2	60.0
6	64.2	65.0	64.9	59.5
7	64.9	64.5	64.9	59.7

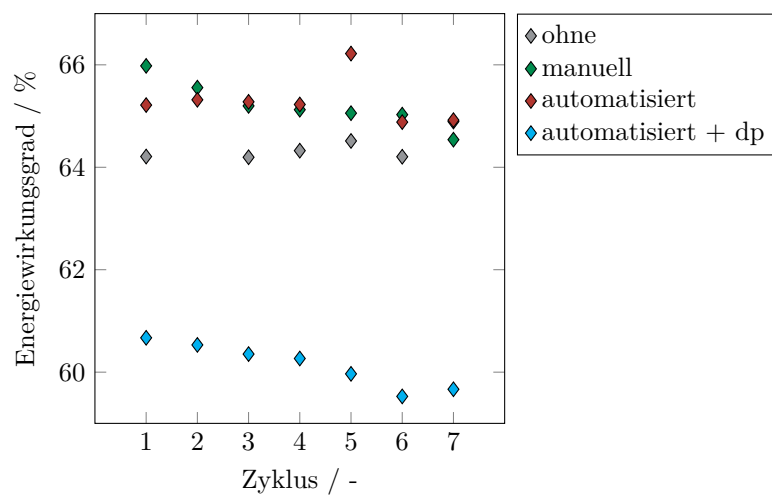


Abbildung G.8: Energiewirkungsgrade mit dem Separator FF40.

Tabelle G.8: Entladetiefen mit dem Separator FF40.

Zyklus	Entladetiefe			
	ohne %	manuell %	automatisiert %	automatisiert + dp %
1	64.7	74.1	74.9	75.2
2	61.4	73.9	75.4	74.8
3	58.6	73.3	75.5	74.7
4	56.5	72.2	75.5	74.4
5	55.3	71.5	76.1	73.9
6	54.3	70.8	75.9	73.7
7	54.0	69.3	75.8	73.9

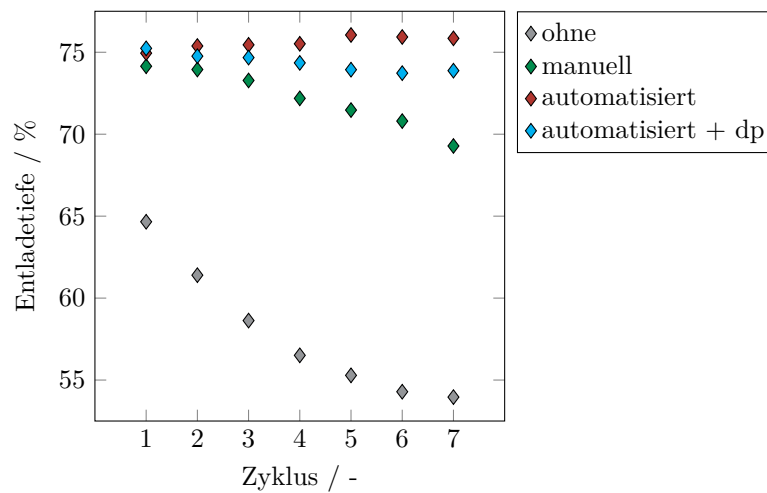


Abbildung G.9: Entladetiefen mit dem Separator FF40.

Abkürzungsverzeichnis

AEM	Anionenaustauschermembran (<i>Anion Exchange Membrane</i>)
CEM	Kationenaustauschermembran (<i>Cation Exchange Membrane</i>)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
IEC	Ionenenaustausch-Kapazität (<i>Ion Exchange Capacity</i>)
IEM	Ionenaustauschermembran (<i>Ion Exchange Membrane</i>)
IPCC	Weltklimarat (<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>)
gem.	gemittelt
GfE	Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH, Deutschland
Lit.	Literatur
NASA	(<i>National Aeronautics and Space Administration</i>)
NE	Negativer Elektrolyt (V_2^+ / V_3^+)
NT	Negativer Elektrolytspeichertank
PE	Positiver Elektrolyt (VO^{2+} / VO_2^+)
PEM	Protonenaustauscher (<i>Proton Exchange Membrane</i>)
PLT	Prozessleittechnik
pst	Prüfstand
PT	Positiver Elektrolytspeichertank
RFB	Redox-Flow-Batterie
R&I	Rohrleitungs- und Instrumenten-

SHE	Standardwasserstoffelektrode (<i>Standard Hydrogen Electrode</i>)
Temp	Temperatur
UV	Ultraviolett
VIS	sichtbar (<i>visible</i>)
VFB	Vanadium-Redox-Flow-Batterie

Symbolverzeichnis

Konstanten

F	FARADAY-Konstante	96485 C mol^{-1}
R	Universelle Gaskonstante	$8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Griechische Buchstaben

α	Durchtrittsfaktor	
δ	Länge	m
Δ	Differenz	
ϵ	Porosität	
ν	stöchiometrischer Koeffizient	
ρ	Dichte	kg m^{-3}
σ	Elektrolytleitfähigkeit	mS cm^{-1}
ϕ	Potential	V

Lateinische Buchstaben

A	Fläche	m^2
a	Aktivität	mol m^{-3}
ASR	flächenspezifischer Membranwiderstand (<i>Area-Specific Resistance</i>)	$\Omega \text{ m}^{-2}$
C	Kapazität	F
c	Konzentration	mol m^{-3}
CE	Stromwirkungsgrad (<i>Current Efficiency</i>)	%
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
d	(Material-)Dicke	m
DoD	Entladetiefe (<i>Depth of Discharge</i>)	%
E^0	Standardpotential	V
EE	Energiewirkungsgrad (<i>Energy Efficiency</i>)	%
H	Enthalpie	J mol^{-1}
I	Strom	A
j	Stromdichte	A m^{-2}
k	Stoffdurchgangskoeffizient	m s^{-1}
k^0	Standardgeschwindigkeitskonstante	m s^{-1}
L	Induktivität	H
M	molare Masse	g mol^{-1}
N	Stoffmengenstrom	mol s^{-1}
n	Stoffmenge	mol
OCV	Leerlaufspannung (<i>Open Circuit Voltage</i>)	V
P	Leistung	W
R	OHMscher Widerstand	Ω
S	Stoffstrom-Quellenterm	mol s^{-1}
SoC	Ladungszustand (<i>State of Charge</i>)	%
T	Temperatur	K, °C
t	Zeit	s
U	Spannung	V
u	Ionenbeweglichkeit	$\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
V	Volumen	m^3

\dot{V}	Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
v	Geschwindigkeit	m s^{-1}
VE	Spannungswirkungsgrad (<i>Voltage Efficiency</i>)	%
Z	Impedanz	Ω
z	Anzahl der übertragenen Elektronen	

Hochgestellte Indizes

diff	Diffusion
drag	komplex gebunden, mittransportiert (<i>dragged</i>)
Elec	Elektrode
eosm	Elektroosmose
in	Eingangs-
Mem	Membran
migr	Migration
NE	negativer Elektrolyt
NT	negativer Elektrolytspeichertank
out	Ausgangs-
PE	positiver Elektrolyt
PT	positiver Elektrolytspeichertank

Tiefgestellte Indizes

0	Anfangs- oder Austausch-
ad	adiabat
BL	Grenzschicht (<i>Boundary Layer</i>)
c	Laden (<i>charge</i>)
\tilde{c}_p	spezifische Wärmekapazität
cross	Querschnitts- (<i>cross-sectional</i>)
d	Entladen (<i>discharge</i>)
diff	Diffusion
El	Elektrolyt
Elec	Elektrode
f	Bildung
ges	gesamt
i	Komponente i
Mem	Membran
min	Minimum
NE	negativer Elektrolyt
Ox	Oxidation
PE	positiver Elektrolyt
R	Reaktion
Red	Reduktion
rebal	Ausgleichs- (<i>rebalancing</i>)
T	Temperatur
Tank	Tank
V	Vanadium
V2	V_2^+
V3	V_3^+
V4	VO^{2+}
V5	VO_2^+
w	Komponente w
y	in y-Richtung
Zelle	Zelle

Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. Zeitreihen zur Entwicklung erneuerbaren Energien in Deutschland; Stand: Februar 2019. https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Downloads/zeitreihen-zur-entwicklung-der-erneuerbaren-energien-in-deutschland-1990-2018.pdf?__blob=publicationFile&v=20. Aufgerufen am 31.08.2019.
- [2] European Environment Agency. Share of renewable energy in gross final energy consumption. <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/renewable-gross-final-energy-consumption-4/assessment-3>. Aufgerufen am 30.07.2019.
- [3] D. U. Sauer. Optionen zur Speicherung elektrischer Energie in Energieversorgungssystemen mit regenerativer Stromerzeugung. *Solarzeitalter*, 4 (2006):12–34, 2006.
- [4] D. Connolly. A review of energy storage technologies, 2009. http://www.paredox.com/foswiki/pub/Luichart/RedoxTechnicalPapers/David_Connolly_UL_Energy_Storage_Techniques_V3.pdf. Aufgerufen am 05.10.2019.
- [5] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices. *Science*, 334(6058):928–935, 2011.
- [6] A. Biegner, R. Eckl, T. Hecht. Thermoelektrischer Energiespeicher. EP2557372A1, 2011.
- [7] R. Díaz. Electrochemical energy storage technologies and applications. *Journal of Energy and Power Engineering*, 8(5), 2014.
- [8] G. Fuchs, B. Lunz, M. Leuthold, D. U. Sauer. Overview of nonelectrochemical storage technologies. In *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*, pages 89–102. Elsevier, 2015.

- [9] H. Blanco, A. Faaij. A review at the role of storage in energy systems with a focus on power to gas and long-term storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81:1049–1086, 2018.
- [10] F. Nadeem, S.M. Suhail Hussain, P.K. Tiwari, A.K. Goswami, T.S. Ustun. Comparative review of energy storage systems, their roles, and impacts on future power systems. *IEEE Access*, 7:4555–4585, 2018.
- [11] R. Tarkowski. Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 105:86–94, 2019.
- [12] D. Apostolou, P. Enevoldsen. The past, present and potential of hydrogen as a multifunctional storage application for wind power. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 112:917–929, 2019.
- [13] A. R. Dehghani-Sanij, E. Tharumalingam, M. B. Dusseault, R. Fraser. Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 104:192–208, 2019.
- [14] R. Monteiro, J. Leirós, M. Boaventura, A. Mendes. Insights into all-vanadium redox flow battery: A case study on components and operational conditions. *Electrochimica Acta*, 267:80–93, 2018.
- [15] T.A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.E. Springer, S. Gottesfeld. Water uptake by and transport through Nafion® 117 membranes. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(4):1041–1047, 1993.
- [16] T. Mohammadi, S.C. Chieng, M. Skyllas-Kazacos. Water transport study across commercial ion exchange membranes in the vanadium redox flow battery. *Journal of Membrane Science*, 133(2):151–159, 1997.
- [17] T. Sukkar, M. Skyllas-Kazacos. Water transfer behaviour across cation exchange membranes in the vanadium redox battery. *Journal of Membrane Science*, 222(1-2):235–247, 2003.
- [18] C. Sun, J. Chen, H. Zhang, X. Han, Q. Luo. Investigations on transfer of water and vanadium ions across nafion membrane in an operating vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 195(3):890–897, 2010.

-
- [19] K. W. Knehr, E. Agar, C. R. Dennison, A. R. Kalidindi, E. C. Kumbur. A transient vanadium flow battery model incorporating vanadium crossover and water transport through the membrane. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(9):A1446–A1459, 2012.
- [20] T. Jirabovornwisut, A. Arpornwichanop. A review on the electrolyte imbalance in vanadium redox flow batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019.
- [21] K. Oh, M. Moazzam, G. Gwak, H. Ju. Water crossover phenomena in all-vanadium redox flow batteries. *Electrochimica Acta*, 297:101–111, 2019.
- [22] H. Al-Fetlawi, A.A. Shah, F. C. Walsh. Modelling the effects of oxygen evolution in the all-vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 55(9): 3192–3205, 2010.
- [23] A.A. Shah, H. Al-Fetlawi, F.C. Walsh. Dynamic modelling of hydrogen evolution effects in the all-vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 55(3):1125–1139, 2010.
- [24] K. Ngamsai, A. Arpornwichanop. Study on mechanism and kinetic of air oxidation of V (ii) in electrolyte reservoir of a vanadium redox flow battery. *Energy Procedia*, 61:1642–1645, 2014.
- [25] K. Ngamsai, A. Arpornwichanop. Investigating the air oxidation of V (ii) ions in a vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 295:292–298, 2015.
- [26] Q. Luo, L. Li, W. Wang, Z. Nie, X. Wei, B. Li, B. Chen, Z. Yang, V. Sprenkle. Capacity decay and remediation of nafion-based all-vanadium redox flow batteries. *ChemSusChem*, 6(2):268–274, 2013.
- [27] Y. Zhang, L. Liu, J. Xi, Z. Wu, X. Qiu. The benefits and limitations of electrolyte mixing in vanadium flow batteries. *Applied Energy*, 204:373–381, 2017.
- [28] K. Wang, L. Liu, J. Xi, Z. Wu, X. Qiu. Reduction of capacity decay in vanadium flow batteries by an electrolyte-reflow method. *Journal of Power Sources*, 338:17–25, 2017.

- [29] K. Schafner, M. Becker, T. Turek. Capacity balancing for vanadium redox flow batteries through electrolyte overflow. *Journal of Applied Electrochemistry*, 48(6):639–649, 2018.
- [30] Agora Energiewende. https://www.agora-energiewende.de/service/agorameter/chart/power_generation/01.08.2019/31.08.2019/. Aufgerufen am 31.08.2019.
- [31] Y.A. Gandomi, D.S. Aaron, J.R. Houser, M.C. Daugherty, J.T. Clement, A.M. Pezeshki, T.Y. Ertugrul, D.P. Moseley, M.M. Mench. Critical review—experimental diagnostics and material characterization techniques used on redox flow batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(5): A970–A1010, 2018.
- [32] V.M. Schmidt. *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozeßoptimierung*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [33] J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, P. Fischer. Die Chemie der Redox-Flow-Batterien. *Angewandte Chemie*, 127(34):9912–9947, 2015.
- [34] K. S. Spiegler. Transport processes in ionic membranes. *Transactions of the Faraday Society*, 54:1408–1428, 1958.
- [35] J. Fimrite, H. Struchtrup, N. Djilali. Transport phenomena in polymer electrolyte membranes I. Modeling framework. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(9):A1804–A1814, 2005.
- [36] K.-D. Kreuer. Ion conducting membranes for fuel cells and other electrochemical devices. *Chemistry of Materials*, 26(1):361–380, 2013.
- [37] K. Oh, S. Won, H. Ju. A comparative study of species migration and diffusion mechanisms in all-vanadium redox flow batteries. *Electrochimica Acta*, 181:238–247, 2015.
- [38] X.-G. Yang, Q. Ye, P. Cheng, T. S. Zhao. Effects of the electric field on ion crossover in vanadium redox flow batteries. *Applied Energy*, 145:306–319, 2015.
- [39] K. Kontturi, L. Murtomäki, J. A. Manzanares. *Ionic transport processes: in electrochemistry and membrane science*. OUP Oxford, 2008.

-
- [40] Q. Xu, T.S. Zhao, C. Zhang. Effects of SOC-dependent electrolyte viscosity on performance of vanadium redox flow batteries. *Applied Energy*, 130: 139–147, 2014.
- [41] J.L. Barton, J.D. Milshtein, J.J. Hinricher, F.R. Brushett. Quantifying the impact of viscosity on mass-transfer coefficients in redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 399:133–143, 2018.
- [42] O. Zielinski. Entwicklung einer Methode zur Ermittlung der Ionenbeweglichkeit von Vanadiumionen in schwefelsauren Elektrolyten. Bachelorarbeit, TU Clausthal, 2015.
- [43] S. M. R. Niya, M. Hoorfar. Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique—A review. *Journal of Power Sources*, 240:281–293, 2013.
- [44] E. Fontananova, W. Zhang, I. Nicotera, C. Simari, W. van Baak, G. Di Profio, E. Curcio, E. Drioli. Probing membrane and interface properties in concentrated electrolyte solutions. *Journal of Membrane Science*, 459:177–189, 2014.
- [45] P. G. Escribano, C. del Río y, J. L. Acosta. Preparation, characterization and single cell testing of new ionic conducting polymers for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 187(1):98–102, 2009.
- [46] F. Marx. Verfahren zum Aufspeichern elektrischer Energie. DE55193C, 1889.
- [47] H. I. Keijzer. Element galvanique pour piles a gaz. FRD345118-A, 1904.
- [48] W. Nernst. Brennstoffelement mit unangreifbaren Elektroden. DRP264026, 1912.
- [49] R. Grasselli. Process for converting chemical energy into electrical energy. US3360401A, 1965.
- [50] L. H. Thaller. Electrically rechargeable redox flow cell. US3996064A, 1976.
- [51] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychcik, R. G. Robins, A. G. Fane, M. A. Green. New all-vanadium redox flow cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 133:1057, 1986.

- [52] T. M. Gür. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage. *Energy & Environmental Science*, 11(10):2696–2767, 2018.
- [53] C. Choi, S. Kim, R. Kim, Y. Choi, S. Kim, H.-y. Jung, J. H. Yang, H.-T. Kim. A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69:263–274, 2017.
- [54] C. Minke, T. Turek. Materials, system designs and modelling approaches in techno-economic assessment of all-vanadium redox flow batteries—A review. *Journal of Power Sources*, 376:66–81, 2018.
- [55] P. Alotto, M. Guarnieri, F. Moro. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29: 325–335, 2014.
- [56] B.R. Chalamala, T. Soundappan, G.R. Fisher, M.R. Anstey, V.V. Viswanathan, M.P. Perry. Redox flow batteries: an engineering perspective. *Proceedings of the IEEE*, 102(6):976–999, 2014.
- [57] Mike L Perry, Adam Z Weber. Advanced redox-flow batteries: a perspective. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(1):A5064–A5067, 2016.
- [58] L.F. Arenas, C.P. De León, F.C. Walsh. Engineering aspects of the design, construction and performance of modular redox flow batteries for energy storage. *Journal of Energy Storage*, 11:119–153, 2017.
- [59] C. Zhang, L. Zhang, Y. Ding, S. Peng, X. Guo, Y. Zhao, G. He, G. Yu. Progress and prospects of next-generation redox flow batteries. *Energy Storage Materials*, 15:324–350, 2018.
- [60] L.F. Arenas, de C.P. León, F.C. Walsh. Redox flow batteries for energy storage: their promise, achievements and challenges. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2019.
- [61] J. Ye, L. Xia, C. Wu, M. Ding, C. Jia, Q. Wang. Redox targeting-based flow batteries. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52(44):443001, 2019.
- [62] X. Li, H. Zhang, Z. Mai, H. Zhang, I. Vankelecom. Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications. *Energy & Environmental Science*, 4(4):1147–1160, 2011.

-
- [63] H. Prifti, A. Parasuraman, S. Winardi, T. M. Lim, M. Skyllas-Kazacos. Membranes for redox flow battery applications. *Membranes*, 2(2):275–306, 2012.
- [64] C. Minke, T. Turek. Economics of vanadium redox flow battery membranes. *Journal of Power Sources*, 286:247–257, 2015.
- [65] R. W. Baker. *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [66] J. R. Varcoe, P. Atanassov, D. R. Dekel, A. M. Herring, M. A. Hickner, P. A. Kohl, A. R. Kucernak, W. E. Mustain, K. Nijmeijer, K. Scott, T. Xu, L. Zhuang. Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. *Energy & environmental science*, 7(10):3135–3191, 2014.
- [67] J. Fang, J. Qiao, D.P. Wilkinson, J. Zhang. *Electrochemical polymer electrolyte membranes*. CRC Press, 2015.
- [68] J. Vrána, J. Charvát, P. Mazúr, P. Bělský, J. Dundálek, J. Pociđič, J. Kosek. Commercial perfluorosulfonic acid membranes for vanadium redox flow battery: Effect of ion-exchange capacity and membrane internal structure. *Journal of Membrane Science*, 552:202–212, 2018.
- [69] T.M. Lim, M. Ulaganathan, Q. Yan. Advances in membrane and stack design of redox flow batteries (RFBs) for medium-and large-scale energy storage. In *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage*, pages 477–507. Elsevier, 2015.
- [70] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger. *Handbook of fuel cells: fundamentals technology and applications*, volume 2. Wiley New York, 2003.
- [71] C. Minke, M.A.D. Ledesma. Impact of cell design and maintenance strategy on life cycle costs of vanadium redox flow batteries. *Journal of Energy Storage*, 21:571–580, 2019.
- [72] Q. H. Liu, G. M. Grim, A. B. Papandrew, A. Turhan, T. A. Zawodzinski, M. M. Mench. High performance vanadium redox flow batteries with optimized electrode configuration and membrane selection. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(8):A1246–A1252, 2012.
- [73] D. Chen, M. A. Hickner, E. Agar, E. C. Kumbur. Optimizing membrane thickness for vanadium redox flow batteries. *Journal of Membrane Science*, 437:108–113, 2013.

- [74] S. Jeong, L.-H. Kim, Y. Kwon, S. Kim. Effect of nafion membrane thickness on performance of vanadium redox flow battery. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(11):2081–2087, 2014.
- [75] H.-Y. Jung, S. Jeong, Y. Kwon. The effects of different thick sulfonated poly (ether ether ketone) membranes on performance of vanadium redox flow battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(1):A5090–A5096, 2016.
- [76] B. Jiang, L. Wu, L. Yu, X. Qiu, J. Xi. A comparative study of Nafion series membranes for vanadium redox flow batteries. *Journal of Membrane Science*, 510:18–26, 2016.
- [77] D. Reed, E. Thomsen, W. Wang, Z. Nie, B. Li, X. Wei, B. Koeppel, V. Sprenkle. Performance of Nafion® n115, Nafion® NR-212, and Nafion® NR-211 in a 1 kW class all vanadium mixed acid redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 285:425–430, 2015.
- [78] fumatech.membranes. Redox-flow-batteries. fumasep® membrane types. https://www.fumatech.com/NR/rdonlyres/6E4FA7B9-0AAA-42B9-98E4-BF756C23F981/0/FUMATECH_BWT_GmbHRedoxFlowBatteries.pdf. Aufgerufen am 13.04.2019.
- [79] H.-S. Choi, Y.-H. Oh, C.-H. Ryu, G.-J. Hwang. Characteristics of the all-vanadium redox flow battery using anion exchange membrane. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(6):2920–2925, 2014.
- [80] S. Maurya, S.-H. Shin, Y. Kim, S.-H. Moon. A review on recent developments of anion exchange membranes for fuel cells and redox flow batteries. *RSC Advances*, 5(47):37206–37230, 2015.
- [81] P. K. Leung, Q. Xu, T. S. Zhao, L. Zeng, C. Zhang. Preparation of silica nanocomposite anion-exchange membranes with low vanadium-ion cross-over for vanadium redox flow batteries. *Electrochimica Acta*, 105:584–592, 2013.
- [82] D. Chen, M. A. Hickner, E. Agar, E. C. Kumbur. Selective anion exchange membranes for high coulombic efficiency vanadium redox flow batteries. *Electrochemistry Communications*, 26:37–40, 2013.

-
- [83] H. Z. Zhang, H. M. Zhang, X. F. Li, Z. S. Mai, J. L. Zhang. Nanofiltration (NF) membranes: the next generation separators for all vanadium redox flow batteries (VRBs)? *Energy & Environmental Science*, 4(5):1676–1679, 2011.
- [84] Xiaoliang Wei, Liyu Li, Qingtao Luo, Zimin Nie, Wei Wang, Bin Li, Guang-Guang Xia, Eric Miller, Jeff Chambers, Zhenguo Yang. Microporous separators for Fe/V redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 218:39–45, 2012.
- [85] X. Wei, Z. Nie, Q. Luo, B. Li, V. Sprenkle, W. Wang. Polyvinyl chloride/silica nanoporous composite separator for all-vanadium redox flow battery applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(8):A1215–A1218, 2013.
- [86] Xiaoliang Wei, Bin Li, Wei Wang. Porous polymeric composite separators for redox flow batteries. *Polymer Reviews*, 55(2):247–272, 2015.
- [87] X.L. Zhou, T.S. Zhao, L. An, Y.K. Zeng, L. Wei. Modeling of ion transport through a porous separator in vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 327:67–76, 2016.
- [88] H.-Y. Jung, G.-O. Moon, T. Sadhasivam, C.-S. Jin, W.-S. Park, H.-T. Kim, S.-H. Roh. Ionic transportation and chemical stability of high-endurance porous polyethylene separator for vanadium redox flow batteries. *Solid State Ionics*, 327:110–116, 2018.
- [89] H. Mögelin, G. Yao, H. Zhong, A.R. dos Santos, A. Barascu, R. Meyer, S. Krenkel, S. Wassersleben, T. Hickmann, C. Enke, T. Turek, U. Kunz. Porous glass membranes for vanadium redox-flow battery application-effect of pore size on the performance. *Journal of Power Sources*, 377:18–25, 2018.
- [90] V.P. Nemani, K.C. Smith. Analysis of crossover-induced capacity fade in redox flow batteries with non-selective separators. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(13):A3144–A3155, 2018.
- [91] J. Liu, J.-G. Zhang, Z. Yang, J.P. Lemmon, C. Imhoff, G.L. Graff, L. Li, J. Hu, C. Wang, J. Xiao. Materials science and materials chemistry for large scale electrochemical energy storage: from transportation to electrical grid. *Advanced Functional Materials*, 23(8):929–946, 2013.

- [92] W. Xie, R. M. Darling, M. L. Perry. Processing and pretreatment effects on vanadium transport in Nafion membranes. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(1):A5084–A5089, 2016.
- [93] B. Jiang, L. Yu, L. Wu, D. Mu, L. Liu, J. Xi, X. Qiu. Insights into the impact of the nafion membrane pretreatment process on vanadium flow battery performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(19):12228–12238, 2016.
- [94] X. L. Zhou, T. S. Zhao, L. An, L. Wei, C. Zhang. The use of polybenzimidazole membranes in vanadium redox flow batteries leading to increased coulombic efficiency and cycling performance. *Electrochimica Acta*, 153: 492–498, 2015.
- [95] X.L. Zhou, T.S. Zhao, L. An, Y.K. Zeng, X.B. Zhu. Performance of a vanadium redox flow battery with a VANADion membrane. *Applied Energy*, 180: 353–359, 2016.
- [96] Q. Luo, H. Zhang, J. Chen, D. You, C. Sun, Y. Zhang. Preparation and characterization of Nafion/SPEEK layered composite membrane and its application in vanadium redox flow battery. *Journal of Membrane Science*, 325(2):553–558, 2008.
- [97] G.-J. Hwang, H. Ohya. Preparation of cation exchange membrane as a separator for the all-vanadium redox flow battery. *Journal of Membrane Science*, 120(1):55–67, 1996.
- [98] J. Benavente, A. Canas, M. J. Ariza, A. E. Lozano, J. De Abajo. Electrochemical parameters of sulfonated poly (ether ether sulfone) membranes in HCl solutions determined by impedance spectroscopy and membrane potential measurements. *Solid State Ionics*, 145(1-4):53–60, 2001.
- [99] S. Rudolph, U Schröder, I. M. Bayanov, D. Hage. Measurement, simulation and in situ regeneration of energy efficiency in vanadium redox flow battery. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 728:72–80, 2014.
- [100] S. Slade, S. A. Campbell, T. R. Ralph, F. C. Walsh. Ionic conductivity of an extruded Nafion 1100 EW series of membranes. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(12):A1556–A1564, 2002.
- [101] K. R. Cooper, M. Smith. Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement. *Journal of Power Sources*, 160(2):1088–1095, 2006.

-
- [102] K. Schafner, M. Becker, T. Turek. Membrane resistance of different separator materials in a vanadium redox flow battery. *Journal of Membrane Science*, 586:106–114, 2019.
- [103] D.-G. Oei. Permeation of vanadium cations through anionic and cationic membranes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 15(2):231–235, 1985.
- [104] A. Parasuraman, T. M. Lim, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos. Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications. *Electrochimica Acta*, 101:27–40, 2013.
- [105] D. C. Sing, J.P. Meyers. Direct measurement of vanadium crossover in an operating vanadium redox flow battery. *ECS Transactions*, 50(45):61–72, 2013.
- [106] R. A. Elgammal, Z. Tang, C.-N. Sun, J. Lawton, T. A. Zawodzinski Jr. Species uptake and mass transport in membranes for vanadium redox flow batteries. *Electrochimica Acta*, 237:1–11, 2017.
- [107] S. C. Chieng. *Membrane processes and membrane modification for redox flow battery applications*. PhD thesis, The University of New South Wales, Sydney, Australia, 1993.
- [108] J. S. Lawton, A. Jones, T. Zawodzinski. Concentration dependence of VO^{2+} crossover of Nafion for vanadium redox flow batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(4):A697–A702, 2013.
- [109] J. Xi, Z. Wu, X. Teng, Y. Zhao, L. Chen, X. Qiu. Self-assembled polyelectrolyte multilayer modified Nafion membrane with suppressed vanadium ion crossover for vanadium redox flow batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 18(11):1232–1238, 2008.
- [110] A. Heintz, E. Wiedemann, J. Ziegler. Ion exchange diffusion in electromembranes and its description using the Maxwell-Stefan formalism. *Journal of Membrane Science*, 137(1-2):121–132, 1997.
- [111] S. Rudolph, U. Schröder, I. M. Bayanov. On-line controlled state of charge rebalancing in vanadium redox flow battery. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 703:29–37, 2013.

- [112] A. Tang, J. Bao, M. Skyllas-Kazacos. Dynamic modelling of the effects of ion diffusion and side reactions on the capacity loss for vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 196(24):10737–10747, 2011.
- [113] M. Skyllas-Kazacos, L. Goh. Modeling of vanadium ion diffusion across the ion exchange membrane in the vanadium redox battery. *Journal of Membrane Science*, 399:43–48, 2012.
- [114] E. Agar, A. Benjamin, C. R. Dennison, D. Chen, M. A. Hickner, E. C. Kumbur. Reducing capacity fade in vanadium redox flow batteries by altering charging and discharging currents. *Journal of Power Sources*, 246:767–774, 2014.
- [115] P. A. Boettcher, E. Agar, C. R. Dennison, E. C. Kumbur. Modeling of ion crossover in vanadium redox flow batteries: a computationally-efficient lumped parameter approach for extended cycling. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(1):A5244–A5252, 2016.
- [116] R. M. Darling, A. Z. Weber, M. C. Tucker, M. L. Perry. The influence of electric field on crossover in redox-flow batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(1):A5014–A5022, 2016.
- [117] R. Badrinarayanan, J. Zhao, K.J. Tseng, M. Skyllas-Kazacos. Extended dynamic model for ion diffusion in all-vanadium redox flow battery including the effects of temperature and bulk electrolyte transfer. *Journal of Power Sources*, 270:576–586, 2014.
- [118] S. Won, K. Oh, H. Ju. Numerical analysis of vanadium crossover effects in all-vanadium redox flow batteries. *Electrochimica Acta*, 177:310–320, 2015.
- [119] A.A. Shah, R. Tangirala, R. Singh, R.G.A. Wills, F.C. Walsh. A dynamic unit cell model for the all-vanadium flow battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(6):A671–A677, 2011.
- [120] Z. Wei, A. Bhattarai, C. Zou, S. Meng, T.M. Lim, M. Skyllas-Kazacos. Real-time monitoring of capacity loss for vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 390:261–269, 2018.
- [121] M. Pugach, M. Kondratenko, S. Briola, A. Bischi. Zero dimensional dynamic model of vanadium redox flow battery cell incorporating all modes of vanadium ions crossover. *Applied Energy*, 226:560–569, 2018.

-
- [122] J. Bobtelsky, A. Glasner. The rate of reduction of vanadium pentoxide in concentrated acid solutions. reduction of vanadium pentoxide by arsenious acid, oxalic acid, formaldehyde and ethyl alcohol. *Journal of the American Chemical Society*, 64(6):1462–1469, 1942.
- [123] V. I. E Bruyère, L. A. G. Rodenas, P. J. Morando, M. A. Blesa. Reduction of vanadium (V) by oxalic acid in aqueous acid solutions. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (24):3593–3597, 2001.
- [124] A.H. Whitehead, M. Harrer. Investigation of a method to hinder charge imbalance in the vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 230: 271–276, 2013.
- [125] T. Sukkar, M. Skyllas-Kazacos. Modification of membranes using poly-electrolytes to improve water transfer properties in the vanadium redox battery. *Journal of Membrane Science*, 222(1-2):249–264, 2003.
- [126] J. Sun, X. Li, X. Xi, Q. Lai, T. Liu, H. Zhang. The transfer behavior of different ions across anion and cation exchange membranes under vanadium flow battery medium. *Journal of Power Sources*, 271:1–7, 2014.
- [127] F.T. Wandschneider, D. Finke, S. Grosjean, P. Fischer, K. Pinkwart, J. Tübke, H. Nirschl. Model of a vanadium redox flow battery with an anion exchange membrane and a Larminie-correction. *Journal of Power Sources*, 272:436–447, 2014.
- [128] L. Cao, A. Kronander, A. Tang, D.-W. Wang, M. Skyllas-Kazacos. Membrane permeability rates of vanadium ions and their effects on temperature variation in vanadium redox batteries. *Energies*, 9(12):1058, 2016.
- [129] A. Bhattarai, N. Wai, R. Schweiss, A. Whitehead, T.M. Lim, H.H. Hng. Advanced porous electrodes with flow channels for vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 341:83–90, 2017.
- [130] F.J. Oldenburg, T.J. Schmidt, L. Gubler. Tackling capacity fading in vanadium flow batteries with amphoteric membranes. *Journal of Power Sources*, 368:68–72, 2017.
- [131] A. Bhattarai, P. Ghimire, A. Whitehead, R. Schweiss, G. Scherer, N. Wai, H. Hng. Novel approaches for solving the capacity fade problem during operation of a vanadium redox flow battery. *Batteries*, 4(4):48, 2018.

- [132] J.H. Park, J.J. Park, O.O. Park, J.H. Yang. Capacity decay mitigation by asymmetric positive/negative electrolyte volumes in vanadium redox flow batteries. *ChemSusChem*, 9(22):3181–3187, 2016.
- [133] S. Corcuera, M. Skyllas-Kazacos. State-of-charge monitoring and electrolyte rebalancing methods for the vanadium redox flow battery. *Eur. Chem. Bull.*, (1):511–519, 2012.
- [134] L. Mou, M. Huano, A. Klassen, M.A.M. Harper. Redox flow battery and method for operating the battery continuously in a long period of time, December 8 2011. US Patent App. 12/810,950.
- [135] N. Roznyatovskaya, T. Herr, M. Küttinger, M. Fühl, J. Noack, K. Pinkwart, J. Tübke. Detection of capacity imbalance in vanadium electrolyte and its electrochemical regeneration for all-vanadium redox-flow batteries. *Journal of Power Sources*, 302:79–83, 2016.
- [136] A. Bhattarai, N. Wai, R. Schweiss, A. Whitehead, G.G. Scherer, P.C. Ghimire, T.M. Lim, H.H. Hng. Vanadium redox flow battery with slotted porous electrodes and automatic rebalancing demonstrated on a 1 kw system level. *Applied Energy*, 236:437–443, 2019.
- [137] B. Li, Q. Luo, X. Wei, Z. Nie, E. Thomsen, B. Chen, V. Sprenkle, W. Wang. Capacity decay mechanism of microporous separator-based all-vanadium redox flow batteries and its recovery. *ChemSusChem*, 7(2):577–584, 2014.
- [138] R. Mosso, S. Durairaj, J. Sha, J. Meyers. Pressure balancing of electrolytes in redox flow batteries, February 27 2014. US Patent App. 13/975,044.
- [139] Z. Xu, I. Michos, X. Wang, R. Yang, X. Gu, J. Dong. A zeolite ion exchange membrane for redox flow batteries. *Chemical Communications*, 50(19):2416–2419, 2014.
- [140] L. Yan, D. Li, S. Li, Z. Xu, J. Dong, W. Jing, W. Xing. Balancing osmotic pressure of electrolytes for nanoporous membrane vanadium redox flow battery with a draw solute. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(51):35289–35297, 2016.
- [141] W.D. Treadwell, R. Nieriker. Über einige potentiometrische Folgetitrationen von Verbindungen des Wolframs und Molybdäns neben solchen des Vanadiums und des Eisens. *Helvetica Chimica Acta*, 24(1):1098–1105, 1941.

-
- [142] A. J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz. *Electrochemical dictionary*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. ISBN 978-3-642-29551-5.
- [143] F. Barbir. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar Energy*, 78(5):661–669, 2005.
- [144] M. Schalenbach, T. Hoefner, P. Paciok, M. Carmo, W. Lueke, D. Stolten. Gas permeation through Nafion. part 1: measurements. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(45):25145–25155, 2015.
- [145] Y. A. Gandomi, D. S. Aaron, T. A. Zawodzinski, M. M. Mench. In situ potential distribution measurement and validated model for all-vanadium redox flow battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(1):A5188–A5201, 2016.
- [146] Y. Lei, B. W. Zhang, B. F. Bai, T. S. Zhao. A transient electrochemical model incorporating the Donnan effect for all-vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 299:202–211, 2015.
- [147] N. N. Intan, K. Klyukin, T. J. Zimudzi, M. A. Hickner, V. Alexandrov. A combined theoretical-experimental study of interactions between vanadium ions and Nafion membrane in all-vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 373:150–160, 2018.
- [148] A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, Q. Liu. Redox flow batteries: A review. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(10):1137, 2011.
- [149] D.-W. Chung, M. Ebner, D. R. Ely, V. Wood, R. E. García. Validity of the Bruggeman relation for porous electrodes. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 21(7):074009, 2013.
- [150] K. A. Mauritz, R. B. Moore. State of understanding of Nafion. *Chemical Reviews*, 104(10):4535–4586, 2004.
- [151] M. Vijayakumar, Q. Luo, R. Lloyd, Z. Nie, X. Wei, B. Li, V. Sprenkle, J.-D. Londono, M. Unlu, W. Wang. Tuning the perfluorosulfonic acid membrane morphology for vanadium redox-flow batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(50):34327–34334, 2016.

- [152] Z. Tang, R. Svoboda, J. S. Lawton, D. S. Aaron, A. B. Papandrew, T. A. Zawodzinski. Composition and conductivity of membranes equilibrated with solutions of sulfuric acid and vanadyl sulfate. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(9):F1040–F1047, 2013.
- [153] L. Yu, F. Lin, L. Xu, J. Xi. Structure–property relationship study of Nafion XL membrane for high-rate, long-lifespan, and all-climate vanadium flow batteries. *RSC Advances*, 7(50):31164–31172, 2017.
- [154] Yu Shi, Chika Eze, Binyu Xiong, Weidong He, Han Zhang, TM Lim, A Ukil, Jiyun Zhao. Recent development of membrane for vanadium redox flow battery applications: A review. *Applied Energy*, 238:202–224, 2019.
- [155] H.-S. Cho, M. Ohashi, J.W. Van Zee. Absorption behavior of vanadium in Nafion®. *Journal of Power Sources*, 267:547–552, 2014.
- [156] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld. Polymer electrolyte fuel cell model. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(8):2334–2342, 1991.
- [157] A. A. Shah, M. J. Watt-Smith, F. C. Walsh. A dynamic performance model for redox-flow batteries involving soluble species. *Electrochimica Acta*, 53(27):8087–8100, 2008.
- [158] T. Okada, N. Nakamura, M. Yuasa, I. Sekine. Ion and water transport characteristics in membranes for polymer electrolyte fuel cells containing h^+ and ca^{2+} cations. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(8):2744–2750, 1997.
- [159] D. C. Sing. Direct measurement of vanadium cross-over in an operating redox flow battery. *Master Thesis*, 2013.
- [160] E. Agar, K. W. Knehr, D. Chen, M. A. Hickner, E. C. Kumbur. Species transport mechanisms governing capacity loss in vanadium flow batteries: Comparing Nafion® and sulfonated radel membranes. *Electrochimica Acta*, 98:66–74, 2013.
- [161] M. Kazacos, M. Cheng, M. Skyllas-Kazacos. Vanadium redox cell electrolyte optimization studies. *Journal of Applied Electrochemistry*, 20(3):463–467, 1990.

-
- [162] A. Trovò, G. Marini, A. Sutto, P. Alotto, M. Giomo, F. Moro, M. Guarnieri. Standby thermal model of a vanadium redox flow battery stack with crossover and shunt-current effects. *Applied Energy*, 240:893–906, 2019.
- [163] C. Minke. *Techno-ökonomische Modellierung und Bewertung von stationären Vanadium-Redox-Flow-Batterien im industriellen Maßstab*. Cuvillier Verlag Göttingen, 2016.
- [164] C. Minke, U. Kunz, T. Turek. Techno-economic assessment of novel vanadium redox flow batteries with large-area cells. *Journal of Power Sources*, 361: 105–114, 2017.
- [165] Y. Zhang, K. Ma, X. Kuang, L. Liu, Y. Sun, J. Xi. Real-time study of the disequilibrium transfer in vanadium flow batteries at different states of charge via refractive index detection. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(50):28550–28555, 2018.
- [166] X. Li, J. Xiong, A. Tang, Y. Qin, J. Liu, C. Yan. Investigation of the use of electrolyte viscosity for online state-of-charge monitoring design in vanadium redox flow battery. *Applied Energy*, 211:1050–1059, 2018.
- [167] Z. Wei, R. Xiong, T.M. Lim, S. Meng, M. Skyllas-Kazacos. Online monitoring of state of charge and capacity loss for vanadium redox flow battery based on autoregressive exogenous modeling. *Journal of Power Sources*, 402:252–262, 2018.
- [168] I. Kroner, M. Becker, T. Turek. Monitoring the state of charge of the positive electrolyte in a vanadium redox-flow battery with a novel amperometric sensor. *Batteries*, 5:5, 2019.
- [169] H. Lim, J.S. Yi, D. Lee. Correlations of through-plane cell voltage losses, imbalance of electrolytes, and energy storage efficiency of a vanadium redox flow battery. *ChemSusChem*, 12(7):1459–1468, 2019.
- [170] A. Tang, J. Bao, M. Skyllas-Kazacos. Thermal modelling of battery configuration and self-discharge reactions in vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 216:489–501, 2012.

Kurzlebenslauf

Persönliche Daten

Name	Katharina Schafner
Adresse	Max-Joseph-Str. 48 69126 Heidelberg
E-Mail	katharina.schafner@gmx.de
Geburtsdatum und -ort	17.09.1989 in Uralsk, Kasachstan

Beruflicher Werdegang und Ausbildung

seit 04/2019	Projektingenieurin BASF SE, Ludwigshafen am Rhein
07/2018 - 12/2018	Wissenschaftliche Hilfskraft TU Clausthal Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik
05/2015 - 06/2018	Wissenschaftliche Mitarbeiterin TU Clausthal Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik
10/2012 - 04/2015	Master of Science (1,4) TU Clausthal Verfahrenstechnik/Chemieingenieurwesen Schwerpunkt: Chemische Prozesse
08/2013 - 01/2014	Lulea Tekniska Universitet, Schweden
10/2009 - 12/2012	Bachelor of Science (1,6) TU Clausthal Verfahrenstechnik/Chemieingenieurwesen Schwerpunkt: Chemieingenieurwesen
08/2002 - 06/2009	Abitur (1,8) Gymnasium Sulingen